

Dispersoidbildung und Dispersoid- stabilität in Aluminium-Mangan- Legierungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) der Fakultät für Maschinenbau
und Schiffstechnik der Universität Rostock

vorgelegt von Richard Henrik Kemsies
geboren am 19.12.1989 in Ludwigslust

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing habil. Olaf Keßler

Universität Rostock

Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Lehrstuhl für Werkstofftechnik

Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Schick

Universität Rostock

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik | Arbeitsgruppe Polymerphysik

Abgabe: 25.03.2019, Verteidigung: 04.07.2019

*„It is the aim of science to establish general rules
which determine the reciprocal connection of
objects and events in time and space.
For these rules, or laws of nature,
absolutely general validity is required - not proven.“*

Albert Einstein

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstofftechnik (LWT) der Universität Rostock. Der überwiegende Teil der Arbeit wurde im Rahmen des Verbundprojekts „Langzeitstabile Aluminiumlegierungen für elektrische Verbindungen“ (ALLEE) angefertigt. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts.

Namentlich möchte ich zuallererst Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Olaf Keßler, Lehrstuhlinhaber des LWT, für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, so umfassend das Thema meiner Dissertation zu bearbeiten, danken. Die großartige fachliche und persönliche Betreuung war eine maßgebliche Bereicherung für mein Leben.

Ebenso möchte ich auch Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Schick, Leiter der Arbeitsgruppe Polymerphysik am Institut für Physik der Universität Rostock, für den vielfältigen Beitrag bezüglich der Entwicklung der thermischen Analyse danken. Viele Aspekte dieser Arbeit sind nur durch sein Mitwirken möglich geworden.

Mein besonderer Dank gilt Dr.-Ing. Benjamin Milkereit, Laborleiter des Kompetenzzentrums °CALOR der Universität Rostock, für die persönliche Betreuung und die vielen fachlichen Diskussionen im Bereich der Kalorimetrie. Unsere eingehenden und vielfältigen Gespräche habe ich stets sehr genossen.

Herzlich danken möchte ich auch PD Dr. Marcus Frank und Dr. Armin Springer, Elektronenmikroskopisches Zentrum, Rostock, sowie Dr. Carsten Kreyenschulte, Leibniz Institut für Katalyse, Rostock, für die Hilfe und die Mitarbeit bei unzähligen Stunden an den Elektronenmikroskopen. Prof. Randi Holmestad und Dr. Sigurd Wenner, NTNU Trondheim, Norwegen, möchte ich an dieser Stelle für die umfassenden und eindrucksvollen TEM-Aufnahmen meiner Proben danken. Die gemeinsamen Diskussionen waren eine große Hilfe für meine Arbeit.

Mein Dank gilt auch Dr. André Lindemann, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, für die Unterstützung bei der Entwicklung der in-situ Laser Flash Analyse Methode. Die erzielten Ergebnisse haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Allen Mitarbeitern des Verbundprojekts ALLEE möchte ich hiermit meinen Dank für die fachliche Unterstützung und die stets freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre aussprechen. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Stephan Schlegel und Torsten Fuhrmann, Institut für elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik, TU Dresden, sowie Dr. Johannes Aegerter und Dr. Martin Christoph Lentz, Hydro Aluminium Rolled Products GmbH, Bonn, für die Bereitstellung und Diskussion von wesentlichen Inhalten dieser Arbeit.

Hiermit möchte ich auch Carola Ladewig für die hervorragende Arbeit bei der Anfertigung der metallographischen Schliffe und den lichtmikroskopischen Untersuchungen meiner Proben danken. Mein Dank gilt auch Christoph Schweigel für die Härteprüfungen und Torsten Dankward sowie Heiko Schwendtner für Fertigung zahlreicher Versuchsproben.

Allen Kollegen des LWT danke ich für die stets freundschaftliche Atmosphäre am Lehrstuhl. Der enge Zusammenhalt war für mich fachlich, aber vor allem auch privat, eine große Unterstützung.

Zum Schluss gilt mein herzlichster Dank meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich auf meinem Lebensweg, durch das Studium und während meiner Dissertation durch Höhen und Tiefen begleitet haben. Ich danke meiner Freundin Amy für ihre liebevolle Unterstützung und die vielen aufbauenden Worte während meiner Promotionszeit.

Rostock, März 2019

Richard Kemsies

Kurzfassung

Für Stromschienen werden in der Regel Aluminium- oder Kupferwerkstoffe eingesetzt. Auf Grund des hohen und stark schwankenden Kupferpreises soll zukünftig vermehrt Aluminium als Leiterwerkstoff verwendet werden. Gleichzeitig führt die Entwicklung hin zu höheren Leistungsdichten und höheren Betriebstemperaturen von bis zu 140 °C. Stromschienen werden in der Regel als Schraubenverbindungen gefügt. Die zurzeit eingesetzte Aluminiumlegierung EN AW-Al MgSi weist jedoch einen zu niedrigen Kriechwiderstand und dadurch ein signifikantes Nachlassen der Verbindungskraft auf. Dies kann zu einem Anstieg des Verbindungswiderstands und zum Versagen der Verbindung führen. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Legierung EN AW-Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} untersucht und durch eine gezielte Ausscheidung von temperaturstabilen Dispersoiden der Kriechwiderstand erhöht werden, ohne die elektrische Leitfähigkeit zu verringern. Es wird zunächst systematisch das Ausscheidungsverhalten von Dispersoiden in den Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} während des Erwärmens aus dem Gusszustand untersucht. Neben der Differential Scanning Calorimetry, der Licht- und Elektronenmikroskopie und der elektrischen Leitfähigkeitsmessung mittels Wirbelstrommessung wird ein neues Verfahren zur in-situ Temperaturleitfähigkeitsmessung mittels Laser Flash Analyse verwendet. Die Ausscheidung von Dispersoiden wird umfassend charakterisiert. Die Dispersoidkeimbildung in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} erfolgt überwiegend an Mg-Si(-Cu)-Vorstufenausscheidungen. Die erzielten Ergebnisse werden anschließend dazu genutzt, um eine angepasste Wärmebehandlung zur Dispersoidausscheidung zu entwickeln. Im Vergleich zum konventionellen Homogenisieren werden sowohl eine höhere Härte als auch eine höhere elektrische Leitfähigkeit erzielt. Beides wird mit einem hohen Volumenanteil feiner Dispersoide in Verbindung gebracht. Anhand von Warmzugversuchen an stranggepressten Profilen der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al MgSi wird ein positiver Einfluss der Dispersoidausscheidungen auf die Warmfestigkeit beobachtet. In Langzeitversuchen (bis zu drei Jahre bei 140 °C) werden an stromdurchflossenen Schraubenverbindungen mit Stromschienen aus Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al MgSi die Langzeitstabilität der Verbindung, sowie der Härte und Leitfähigkeit der Stromschienen untersucht. Die Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zeichnet sich durch einen geringen Kraftabbau und nach angepasster Wärmebehandlung durch eine hohe und stabile Härte und elektrische Leitfähigkeit aus.

Abstract

Current carrying bus bars are generally made of aluminium or copper alloys. Due to the high and strongly fluctuating copper prize, in future, aluminium will be increasingly used as conductor material in electrical systems. Furthermore, the recent trend will lead to higher power densities and increasing operating temperatures of up to 140 °C. Bus bars are usually joined as bolted joints. However, the currently used aluminium alloy EN AW-Al MgSi has a low creep resistance resulting in a significant reduction of the joint force. This can lead to an increasing joint resistance and might result into a failure of the joint. In this work the aluminium alloy EN AW-Al Mn0.5Mg0.5 is investigated. The objective is to increase the creep resistance by a selective precipitation of temperature stable dispersoids without reducing the electrical conductivity. The dispersoid precipitation during heating from the as-cast state is systematically investigated for the alloys Al Mn0.5Mg0.5 and Al Mn0.5. In addition to differential scanning calorimetry, light optical as well as electron microscopy and electrical conductivity measurement by means of eddy current measurement, a new method for in-situ monitoring of thermal diffusivity via laser flash analysis is used. The precipitation of Mn-containing dispersoids is characterised comprehensively. Dispersoid nucleation in Al Mn0.5Mg0.5 occurs predominantly at Mg-Si(-Cu) precursor precipitates. The obtained results are used to develop an adapted dispersoid precipitation heat treatment. Compared to a conventional homogenising, an increased hardness as well as higher electrical conductivity are achieved. Both are associated to a higher number density of fine dispersoid particles. Hot tensile tests of extruded profiles Al Mn0.5Mg0.5 and Al MgSi show a positive influence of the dispersoid precipitates on the high temperature strength. In long-term tests (up to three years at 140 °C), the remaining joint force as well as the hardness and conductivity are investigated on current-carrying bolted joints with bus bars made of Al Mn0.5Mg0.5 and Al MgSi. The alloy Al Mn0.5Mg0.5 is characterised by a low joint force reduction and, after the adapted heat treatment, by a high and stable hardness and electrical conductivity.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	5
2.1 Einsatz von Aluminiumlegierungen bei erhöhten Temperaturen.....	5
2.1.1 Anwendungsgebiete	5
2.1.2 Temperaturstabile Verfestigungsmechanismen	9
2.2 Al-Mn (3xxx) Legierungen	11
2.2.1 Legierungsaufbau und Eigenschaften	11
2.2.2 Gießen	13
2.2.3 Homogenisierung und Dispersoidausscheidung	15
2.3 Elektrische Leitfähigkeit von Al-Werkstoffen	21
2.3.1 Einsatz von Aluminium als Leiterwerkstoff	21
2.3.2 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Al-Werkstoffen	22
3 Werkstoffe und Methoden.....	27
3.1 Untersuchte Aluminiumlegierungen	27
3.2 Wärmebehandlung.....	30
3.3 Differential Scanning Calorimetry	33
3.4 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Wirbelstromprüfung.....	37
3.5 Härteprüfung.....	37
3.6 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser Flash Analyse.....	38
3.6.1 Versuchsbeschreibung	38
3.6.2 Signalerfassung und -auswertung	41
3.6.3 Herausforderungen bei kontinuierlichen Erwärmversuchen mittels Laser Flash Analyse	43
3.6.4 Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit in elektrische Leitfähigkeit	48
3.6.5 Vergleich von Laser Flash Analyse und Differential Scanning Calorimetry	53

3.7 Untersuchungen der Mikrostruktur	55
3.7.1 Lichtmikroskopie	55
3.7.2 Rasterelektronenmikroskopie	55
3.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie	56
4 Dispersoidausscheidung beim Erwärmen aus dem Gusszustand	59
4.1 Charakterisierung der Dispersoidbildung.....	59
4.1.1 Differential Scanning Calorimetry und elektrische Leitfähigkeit	59
4.1.2 Mikrostruktur	63
4.1.3 Korrelation zwischen Differential Scanning Calorimetry, Leitfähigkeit und Mikrostruktur	75
4.2 Kinetik der Dispersoidbildung	83
4.2.1 Untersuchung der Kinetik mittels Differential Scanning Calorimetry	83
4.2.2 Untersuchung der Kinetik mittels Laser Flash Analyse	86
4.2.3 Korrelation zwischen Differential Scanning Calorimetry und Leitfähigkeitsmessungen mittels Laser Flash Analyse	89
5 Angepasste Wärmebehandlung zur Dispersoidausscheidung	93
5.1 Härte und elektrische Leitfähigkeit	94
5.2 Mikrostruktur.....	97
5.3 Kenngrößen des Zugversuchs	104
5.4 Korrelation zwischen Härte, Leitfähigkeit und Mikrostruktur	106
6 Thermische Stabilität im Langzeitexperiment.....	111
6.1 Versuchsbeschreibung und Ergebnisse	111
6.2 Diskussion	116
7 Zusammenfassung.....	119
Selbständigkeitserklärung	I
Literaturverzeichnis.....	II
Abkürzungen	XIII
Symbole	XV
Betreute und begutachtete studentische Arbeiten	XVII

1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende ist ein umfangreicher Ausbau des deutschen Stromnetzes geplant. Hintergrund ist der Transport der erzeugten erneuerbaren Energien vom windreichen Norden in den industriereichen Süden des Landes. Wie in Abbildung 1 dargestellt, sollen in einer Reihe von Vorhaben insbesondere die Nord-Südverbindungen des Stromnetzes gestärkt werden. Neben der Erweiterung und Modernisierung des bestehenden Netzes werden außerdem Anbindungen neuer Offshore-Windenergieanlagen benötigt. Aktuell beziffert sich der Gesamtbedarf neuer Leitungen auf etwa 5900 km, wovon etwa 3050 km in der Netzverstärkung benötigt werden [2].

Stromführende Verbindungselemente wie in Abbildung 2A dargestellte Schraubenverbindungen mit Stromschienen sind unverzichtbare elektrische Betriebsmittel bei der Erweiterung des Energieversorgungsnetzes. Die Substitution von Kupfer durch

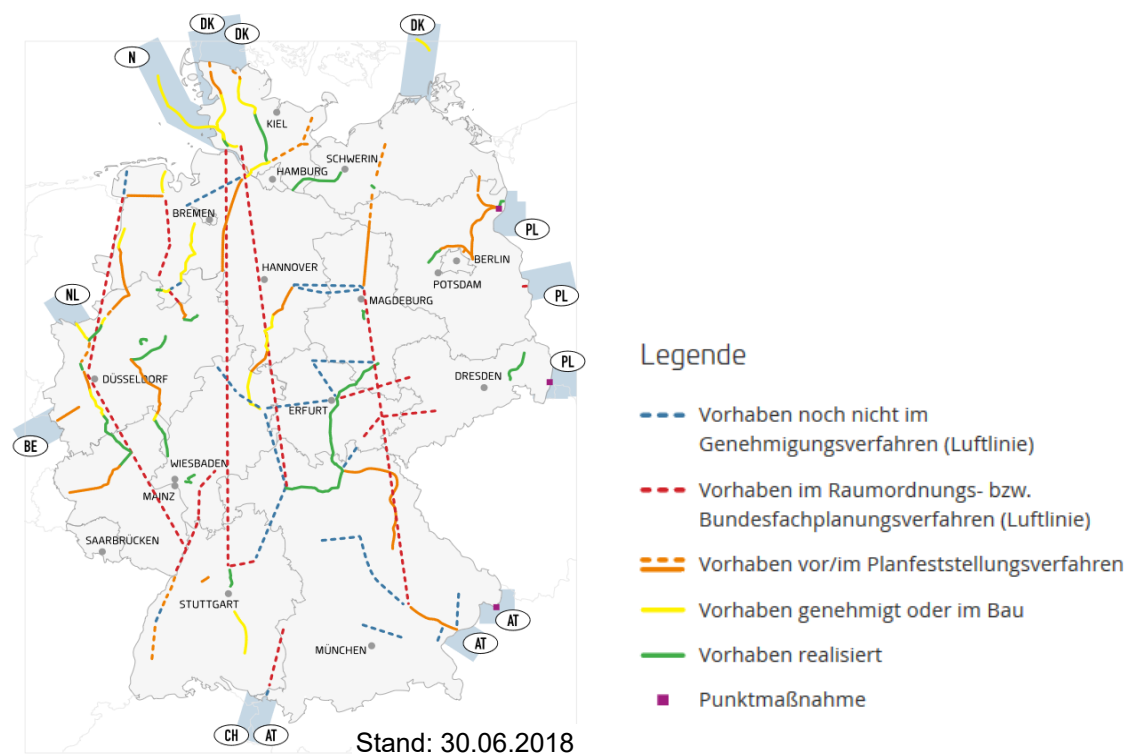


Abbildung 1: Karte der Ausbauvorhaben des deutschen Stromnetzes. [1]

Aluminium stellt eine wichtige Strategie zur Bewältigung der Herausforderung bei Neukonstruktion dieser Betriebsmittel dar. Aluminium weist im Gegensatz zu Kupfer einen geringeren Weltmarktpreis auf. Sein Einsatz kann somit erheblich zur Reduzierung der Vorhabenkosten beitragen. Aufgrund ihrer guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften werden Aluminiumlegierungen bereits in Freileitungen (Überlandleitungen) und in vielen anderen Anwendungen der Elektrotechnik eingesetzt. Geeignete Aluminiumlegierungen weisen eine niedrigere Dichte und eine höhere dichtebezogene elektrische Leitfähigkeit σ / ρ als entsprechende Kupferlegierungen auf (Tabelle 1).

Aus ökonomischen Gesichtspunkten sind für Verbindungselemente hohe Auslastungen, kompakte Bauweisen und lange Betriebsdauern vorteilhaft. Daraus ergeben sich für die Leiterwerkstoffe hohe thermische Beanspruchungen, oft über mehrere Jahrzehnte. Die Grenztemperatur für Verbindungselemente aus Kupferlegierungen liegt aktuell bei 140 °C [4]. Für Aluminiumlegierungen ist diese Grenztemperatur kritisch, da sie oberhalb der abgeschätzten Temperatur für Kriechprozesse ($\geq 0,4 \cdot T_s$ in K) liegt.

Wie in Abbildung 2B schematisch dargestellt, führen Kriechprozesse in Schraubenverbindungen mit Stromschienen aus Aluminium zu einem Nachlassen der Verbindungskräfte [5]. Beim Unterschreiten der Mindestverbindungskraft kann dies zu einer unzulässigen Erhöhung des Verbindungswiderstands führen. Dadurch kann die Verlustleistung und Temperatur weiter steigen und schließlich zum Ausfall der Verbindung führen [5]. Für eine geeignete Aluminiumlegierung wird deshalb neben

Tabelle 1: Wichtige Eigenschaften (bei 20 °C) [3] und genormte Lieferbedingungen (DIN EN 40501-2 & DIN EN 13601) ausgewählter derzeit eingesetzter stromführender Leiterwerkstoffe aus Kupfer und Aluminiumlegierungen.

Eigenschaft	Cu-ETP EN CW004A	Al 99,5(A) EN AW-1350A	Al MgSi(B) EN AW-6101B	
Zustand	R200	H112	T6	T7
ρ in g/cm ³	8,9	2,7		
σ in MS/m	≥ 58	$\geq 35,4$	≥ 30	≥ 32
σ/ρ in MS·cm ³ /g·m	6,5	13,1	11,1	11,9
T_s in K	1356	919 ... 930	858 ... 923	
$R_{p0,2}$ in N/mm ²	≤ 120	≥ 20	≥ 160	≥ 120
R_m in N/mm ²	≥ 200	≥ 60	≥ 215	≥ 170

einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch eine gute Kriechfestigkeit gefordert. Des Weiteren bedarf es einer Mindestfestigkeit, damit im Kurzschlussfall elektromagnetische Kräfte ertragen werden können. Zurzeit eingesetzte Aluminiumlegierungen mit ausreichender Festigkeit (z. B. Al MgSi(B), siehe Tabelle 1) sind für den Einsatz bei Raumtemperatur ausgelegt. Diese Legierungen überaltern bei Temperaturen von 140 °C. Dadurch wird die Festigkeit erheblich reduziert und der Kraftabbau in den Verbindungen beschleunigt.

Einen neuartigen Ansatz für Stromschienen stellt die Teilchenverfestigung durch temperaturstabile Dispersoide dar. In verschiedenen Publikationen wurde gezeigt, dass das Legierungssystem Al-Mn (3xxx) feine intermetallische Dispersoide bildet [6–9], die als vielversprechende Möglichkeit für neue kriechfeste Aluminiumlegierungen dienen können [10, 11]. Dispersoide entstehen in diesem Legierungssystem typischerweise während des Homogenisierens beim Erwärmen aus dem übersättigten Mischkristall des Gusszustands. Im Gegensatz zur konventionellen Homogenisierung muss die Wärmebehandlung angepasst werden, damit sich Dispersoide für eine Steigerung der Kriechfestigkeit bei guter elektrischer Leitfähigkeit in geeigneter Größe und Anzahl bilden.

In der vorliegenden Arbeit soll für die Aluminiumknetlegierung EN AW-Al Mn0,5Mg0,5 eine angepasste Wärmebehandlung des Gusszustands entwickelt werden. Ziel ist es, einen hohen Volumenanteil feiner Dispersoide einzustellen und eine Teilchenverfestigung zur Erhöhung der Kriechfestigkeit bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit zu erreichen.

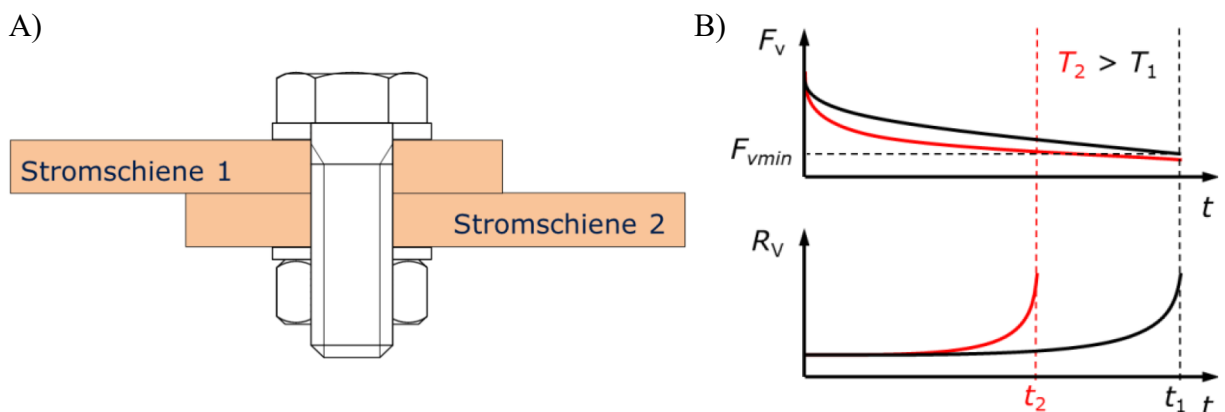


Abbildung 2: A) Schraubenverbindung mit Stromschienen, B) Verbindungskraftabbau F_v mit Mindestverbindungskraft F_{vmin} und Anstieg des Verbindungswiderstand R_v in Abhängigkeit von der Betriebsdauer t sowie -temperatur T . [12]

Für die Auswahl geeigneter Wärmebehandlungsparameter ist dabei zuerst ein besseres Verständnis zum Ausscheidungsverhalten der Dispersoide notwendig. Deshalb wird zunächst anhand der Legierungen EN AW-Al Mn0,5Mg0,5 und Al Mn0,5 eine Analyse des Prozessschritts Erwärmen aus dem Gusszustand durchgeführt. Diese umfasst eine Mikrostrukturanalyse mittels metallographischer Untersuchungen, eine Charakterisierung der Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie Wirbelstrommessung der elektrischen Leitfähigkeit. Außerdem wird ein neues Verfahren zur in-situ Messung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser Flash Analyse (LFA) vorgestellt. Neben der DSC bietet die LFA eine neuartige Möglichkeit zur in-situ Messung der Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge in einer großen Bandbreite von Erwärmgeschwindigkeiten.

Die so gewonnenen Erkenntnisse über Keimbildung und Ausscheidung von Dispersoiden werden anschließend für die Entwicklung einer auf die Dispersoidbildung angepassten Wärmebehandlung genutzt. Dabei werden gezielt Wärmebehandlungsparameter wie Erwärmgeschwindigkeit, Haltedauer und Haltetemperatur variiert. Anschließend erfolgt eine Eigenschaftscharakterisierung durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, Härteprüfungen und metallographische Untersuchungen. In Zugversuchen wird an stranggepressten Profilen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 und der Referenzlegierung Al MgSi ¹ abgeschätzt, ob Dispersoidausscheidungen zu einer höheren Warmfestigkeit von elektrischen Verbindungen aus Aluminium-Strangpressprofilen geeignet sind. Zum Abschluss werden in Langzeitversuchen mit Versuchsdauern von bis zu 3 Jahren bei einer Betriebstemperatur von 140 °C stromdurchflossene Schraubenverbindungen mit stranggepressten Stromschienen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 (konventionelles Homogenisieren sowie angepasste Wärmebehandlung) sowie der Referenzlegierung Al MgSi untersucht und Änderungen der elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe überprüft.

¹ nach DIN EN 573-3:2013 wird EN AW-Al MgSi als chemische Bezeichnung sowohl für die Legierung EN AW-6101 als auch für EN AW-6060 angegeben. In der gesamten Arbeit bezieht sich diese chemische Bezeichnung auf die Legierung EN AW-6101.

2 Stand der Technik

2.1 Einsatz von Aluminiumlegierungen bei erhöhten Temperaturen

2.1.1 Anwendungsgebiete

Aufgrund ihrer Eigenschaften haben sich Aluminiumlegierungen als Werkstoffe in vielen Anwendungsfeldern etablieren können. Insbesondere die geringe Dichte und die relativ guten mechanischen Eigenschaften machen Aluminiumlegierungen zu wichtigen Werkstoffen in der Herstellung von Leichtbauteilen. Weitere Vorteile sind eine gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute Bearbeitbarkeit und Formgebung durch Umformen (Strangpressen, Walzen, Schmieden), Zerspanen und Gießen. Außerdem weist Aluminium besondere funktionelle Eigenschaften wie eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit auf.

Auch für die Anwendung bei erhöhten Temperaturen ($> 100\text{ °C}$) über einen längeren Zeitraum werden heutzutage bereits serienmäßig Aluminiumlegierungen eingesetzt. Typische Bauteile aus Aluminiumlegierungen, die einer hohen mechanischen und thermischen Beanspruchung standhalten müssen, sind Komponenten von Verbrennungsmotoren wie Kolben, Zylinderköpfe und Motorblöcke. Temperaturwechsel von Raumtemperatur bis 260 °C fordern vom eingesetzten Werkstoff eine hohe Festigkeit bei Raumtemperatur und einen hohen Kriechwiderstand bei Betriebstemperatur. Außerdem sind eine gute mechanische Bearbeitbarkeit und Formbeständigkeit zur Gewährleistung der Dichtigkeit gefordert. Überwiegend werden in diesem Bereich gegossene Bauteile des Legierungssystems Al-Si mit Zusätzen von Cu und Mg eingesetzt [13–15].

Einen ähnlichen Anwendungsfall stellen Strukturbauteile im Flugzeug- und Automobilbau dar. Neben einer hohen Festigkeit bei Raumtemperatur und einem hohen Kriechwiderstand bei Betriebstemperaturen sind insbesondere eine gute Umformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit gefordert. Für diese Zweck werden beispielsweise Al-Cu(-Mg)- [16] und Al-Zr-Knetlegierungen [17] verwendet.

Eine besondere Stellung nimmt der Einsatz von Aluminiumlegierungen als Werkstoff in funktionellen Bauteilen und elektrischen Betriebsmitteln ein. Anwendungsgebiete sind beispielsweise Freileitungsseile, Stromschienen und Wärmetauscher. Dabei stehen nicht die mechanischen Eigenschaften, sondern die Erfüllung einer physikalischen Funktion, zum Beispiel die Leitung des elektrischen Stroms, im Vordergrund. Hohe Leistungsdichten sind aus betriebswirtschaftlichen Gründen wünschenswert, führen jedoch durch eine größere Verlustleistung zu einer starken thermischen Beanspruchung der Betriebsmittel. Auch wenn die mechanischen Kräfte wie beim Beispiel Freileitungsseile teilweise durch Stahl- oder CFK-Kern aufgenommen werden, kann auch nach langen Betriebsdauern bei erhöhten Temperaturen die Funktionalität gewährleistet bleiben. Für diesen Anwendungsfall werden folgende Legierungssysteme bevorzugt eingesetzt: Al-Fe, Al-Mg-Si und Al-Mn [18–21]

Herausforderungen die beim Einsatz von Aluminiumlegierungen bei höheren Temperaturen entstehen, werden durch verschiedene diffusionsgesteuerte Kriechmechanismen verursacht. Kriechrelevante Prozesse treten ab ca. $0,4 \cdot T_s$ (in K) auf, welche bei Aluminium also schon ab etwa 100 °C einsetzen. Zusätzlich zu den spannungsinduzierten Verformungsmechanismen bei niedrigen Temperaturen (elastische Verformung und Versetzungsgleiten) erfolgt die Verformung auch durch die thermisch aktivierten Prozesse Versetzungskriechen sowie Diffusionskriechen. [22]

Versetzungskriechen

Beim Versetzungskriechen bewegen sich Versetzungen zunächst wie bei niedrigen Temperaturen durch Spannungserhöhung durch das Metallgitter. Statt durch eine Spannungserhöhung können die Versetzungen auch durch die thermisch aktivierte Diffusion von Leerstellen um Hindernisse „klettern“. Die Leerstellendiffusion kann im ungestörten Kristall durch Volumendiffusion, aber auch über Gitterfehler z. B. durch Versetzungskerndiffusion erfolgen. Bei der Diffusion über Gitterfehler ist die

Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Leerstellen geringer als im ungestörten Kristall. Beim Versetzungskriechen ist die Verformungsrate proportional zur Diffusionsgeschwindigkeit der Leerstellen, welche sich exponentiell mit der Temperatur erhöht. Darüber hinaus stellen Versetzungen Leerstellenquellen dar, sodass die Verformungsrate sich ebenfalls proportional zur Versetzungsdichte verhält. Das Versetzungskriechen dominiert bei hohen Spannungen und relativ niedrigen Temperaturen. [22]

Diffusionskriechen

Bei noch höheren Temperaturen tritt eine Verformung nicht nur durch die oben beschriebene Versetzungsbewegung auf, sondern kann allein durch einen Leerstellen-transport erfolgen. Beim sogenannten Diffusionskriechen findet der Materialfluss von den unter Druckspannung zu den unter Zugspannung stehenden Bereichen statt. Die Leerstellendiffusion erfolgt in umgekehrte Richtung. Leerstellendiffusion kann durch das Kornvolumen (NABARRO-HERRING-Kriechen) oder über Korngrenzen (COBLE-Kriechen) erfolgen. Die Kriechgeschwindigkeit ist dabei umgekehrt proportional zum Quadrat der Korngröße (kleine Körner begünstigen also den Kriechvorgang). Diese Form des Kriechens tritt bei niedrigen Spannungen und hohen Temperaturen auf. [22]

Es wird deutlich, dass die beschriebenen Kriechmechanismen sowohl von Höhe der aufgeprägten Spannung abhängen als auch unterschiedliche Aktivierungsenergiebeträge erfordern und somit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Für den Einsatz in Stromschienenschraubenverbindungen kann zunächst der dominierende

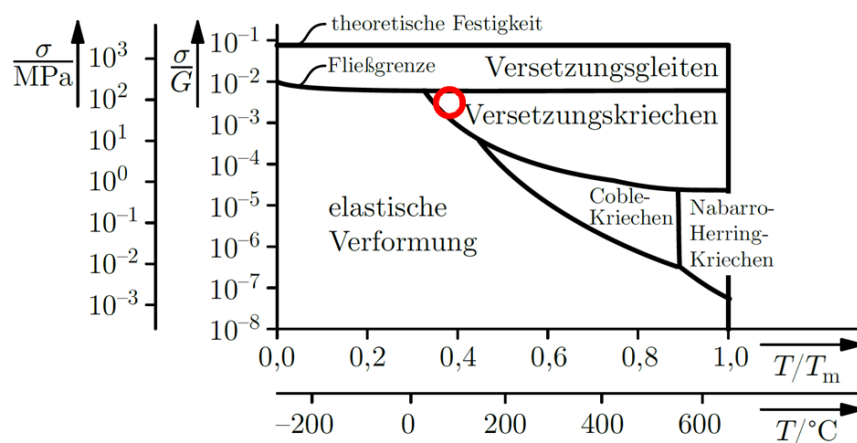


Abbildung 3: Verformungsmechanismen in Aluminium mit einer Korngröße von 32 μm . [22]

Kriechmechanismus abgeschätzt werden. In Abbildung 3 sind die dominierenden Verformungsmechanismen in Aluminium in Abhängigkeit von der Spannung σ und der Temperatur T angegeben. Als Grenztemperatur für den Einsatz von Aluminiumstromschienen wird eine Temperatur T von 140 °C angenommen. Die durch Flächenpressung der Unterlegscheibe auf die Stromschiene hervorgerufene Spannung σ beträgt in einer Schraubenverbindung (Vorspannkraft 25 kN) etwa 100 MPa². Mit den angenommenen Beanspruchungen stellt das Versetzungskriechen den dominierenden Verformungsmechanismus dar.

Als Verfestigungsmechanismen für stromführende Aluminiumschraubenverbindungen kommen also insbesondere solche Mechanismen in Frage, die das Versetzungskriechen behindern. Dabei muss beachtet werden, dass häufig eingesetzte Verfestigungsmechanismen durch höhere Temperaturen ihre Wirksamkeit verlieren können. Zum Beispiel entfestigen kaltverfestigte Aluminiumwerkstoffe durch die Rekristallisation des Gefüges und aushärtbare Aluminiumlegierungen – insbesondere Al-Mg-Si- [15] und Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen [23] – durch das Wachstum der festigkeitssteigernden Ausscheidungen.

Ziel bei der Auswahl von Aluminiumlegierungen für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen im Bereich des Versetzungskriechens muss es also auch sein, temperaturstabile Verfestigungsmechanismen zu finden, die die Versetzungsbewegung auch bei höheren Temperaturen wirksam behindern. Jedoch dürfen diese die Funktionalität des Werkstoffs nicht beeinträchtigen. Im Folgenden sollen deshalb eine Reihe von verschiedenen temperaturstabilen Verfestigungsmechanismen vorgestellt werden.

² Flächenpressung errechnet aus Montagevorspannkraft $F = 25$ kN und der Auflagefläche der Unterlegscheibe ($\varnothing 24$ mm) nach VDI 2230.

2.1.2 Temperaturstabile Verfestigungsmechanismen

Mischkristallverfestigung

Ein wichtiger Verfestigungsmechanismus beim Einsatz bei höheren Temperaturen ist die Mischkristallverfestigung. Dabei werden durch das Einlagern von Fremdatomen im Mischkristall die Versetzungsbewegungen behindert. Eine Temperaturstabilität ist gewährleistet, wenn eine Lösung im Gleichgewicht vorliegt oder die Diffusivität des Legierungselements bei erhöhter Temperatur gering ist und eine Entmischung wirksam behindert wird. Typische Legierungssysteme für eine temperaturstabile Mischkristallverfestigung sind Al-Fe [24] und Al-Mg [25]. Während aufgrund der geringen Löslichkeit von Fe im Al-Mischkristall nur niedrige Festigkeiten in Al-Fe-Systemen erreicht werden, können durch Al-Mg-Legierungen mittlere bis höhere Festigkeiten erzielt werden. Eine sehr gute Löslichkeit³ von Mg in Al bei hohen Temperaturen und eine rasch abnehmende Löslichkeit mit sinkender Temperatur führen zu einer starken Übersättigung bei Raumtemperatur. Diese Übersättigung ist sehr temperaturstabil und wird auch durch längerdauernde thermische Belastungen nicht vollständig beseitigt [15]. Die geringe Diffusivität von Mg bei höheren Temperaturen bewirkt, dass Entmischungsprozesse überwiegend an Dispersoiden und als Korngrenzenausscheidungen (β -Al₈Mg₅ oder Al₃Mg₂) stattfinden [15]. Diese Ausscheidungen bilden jedoch ein elektrochemisches Potenzial zur Al-Matrix und machen so die Legierung anfällig für interkristalline Korrosion. Außerdem wirkt sich die Mischkristallbildung auf die elektrische Leitfähigkeit negativ aus.

Teilchenverfestigung

In den überwiegenden Fällen der verwendeten Aluminiumlegierungen wird eine temperaturstabile Verfestigung über den Mechanismus einer Teilchenverfestigung erzielt. Diese Teilchen werden während einer Homogenisierung nach dem Gießen (Dispersoide) oder beim Auslagern nach Lösungsglühen und anschließendem Abschrecken (Ausscheidungen) aus dem übersättigten Zustand des Aluminiummischkristalls ausgeschieden. In geeigneter Größe und Anzahl verhindern diese Teilchen das Versetzungsgleiten auch bei erhöhter Temperatur. Dabei kann zwischen

³ maximal Löslichkeit Magnesium in Aluminium: 17,4 Ma.-% bei 451 °C und 2,0 Ma.-% bei 100 °C [3].

den thermisch weniger stabilen Ausscheidungen von aushärtbaren Legierungen und thermisch stabilen Dispersoide unterschieden werden. Beim Einsatz von Ausscheidungen in aushärtbaren Legierungen bei erhöhten Temperaturen ist entscheidend, dass die Betriebstemperatur des Bauteils bzw. des Betriebsmittels unterhalb der Warmauslagerungstemperatur liegt. Dadurch können eine Überalterung und der damit verbundene Festigkeitsverlust verhindert werden. Eingesetzt werden insbesondere Cu-haltige Legierungen, deren Phasen gegen Entfestigung relativ temperaturstabil sind. Anwendung finden diese sowohl in Gusslegierungen des Systems Al-Si-Cu [26, 27] als auch in Knetlegierungen des Systems Al-Cu-Mg [16, 23] oder Al-Cu-Mn [23, 28].

Als Dispersoide werden in Aluminiumlegierungen überwiegend intermetallische Verbindungen bezeichnet, welche beim Homogenisierungsglühen aus dem Gussgefüge ausgeschieden werden. Die Legierungselemente dieser intermetallischen Verbindungen besitzen unterhalb 400 °C eine sehr geringe Diffusivität und bleiben deshalb nach der Homogenisierung in den folgenden Prozessschritten nahezu unverändert [15]. Dispersoide werden vor allem in Al-Mn Legierungen in Form der intermetallischen Verbindungen $\text{Al}_6(\text{Mn})$ [29] oder $\text{Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$ [9] gebildet. In vielen anderen Legierungssystemen (5xxx, 6xxx, 7xxx, Al-Si) können ebenfalls Dispersoide mit Zusätzen von Mn, Mo, Fe, Cr, Ni, Zr, Sc und Seltenerdmetallen (RE) [18, 30–32] zum Beispiel in Form der intermetallischen Verbindungen $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc},\text{RE})$ [33, 34], $\text{Al}_9(\text{Fe},\text{Ni})$ [15] oder $\text{Al}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mo})\text{Si}$ [11] gebildet werden. Außerdem können Dispersoide in Form von pulverförmigen, hochschmelzenden Verbindungen der Schmelze hinzugefügt werden. Typische chemische Verbindungen sind zum Beispiel TiB_2 [35] oder Al_2O_3 [36]. Durch ausreichend kleine Dispersoide kann eine Teilchenverfestigung erzielt werden, welche durch die hohe thermische Stabilität der Dispersoide wirksam gegen die Versetzungsbewegung bei höheren Temperaturen genutzt werden kann [9, 37–40].

Dispersoide behindern auch die Bewegung der Korngrenzen und bewirken somit, dass nach einer Umformung durch die Rekristallisation des Gefüges die Korngrenzen- bzw. Versetzungsverfestigung langsamer abgebaut werden [41]. Im Unterschied zur Mischkristallverfestigung können Dispersoide ohne signifikanten Leitfähigkeitsverlust

in elektrischen Leitern eingesetzt werden [20, 42, 43]. Aufgrund ihrer überwiegend inkohärenten Einbindung in die Aluminiummatrix beeinflussen sie die elektrische und thermische Leifähigkeit nur geringfügig (siehe Kapitel 2.3.2).

2.2 Al-Mn (3xxx) Legierungen

2.2.1 Legierungsaufbau und Eigenschaften

Al-Mn-Legierungen (3xxx) gehören zu den nicht aushärtbaren Al-Knetlegierungen. Sie weisen in der Regel eine niedrige bis mittlere Festigkeit auf. Die Fließgrenze kann durch eine Kaltverfestigung bis zum Zustand „hart“ (H18), im Vergleich zum Zustand „weich“ (0), bis auf das Vierfache gesteigert werden [15]. Obwohl Al-Mn-Legierungen zu den nicht aushärtbaren Legierungen zählen, enthalten sie wie im Beispiel der EN AW-3104 bis zu 1,3 Ma.-% Mg und bis zu 0,6 Ma.-% Si. Diese Konzentration von Mg und Si ist ausreichend, um die Bildung von aushärtenden Teilchen des Al-Mg-Si- (6xxx) Systems zu ermöglichen. Ebenso enthalten einige Al-Mg-Si-Legierungen (z. B. EN AW-6082) bis zu 1 Ma.-% Mn, sodass hier ein kurzer Vergleich dieser beiden Legierungssysteme gezogen werden soll.

In Abbildung 4 sind die Legierungssysteme Al-Mn und Al-Mg-Si anhand von ausgewählten Legierungen der Norm DIN573-3 gegenüber gestellt. Auffällig ist, dass die Al-Mn-Legierungen generell einen geringeren Si-Gehalt als die aushärtbaren Al-Mg-Si-Legierungen aufweisen. Das Potenzial zur Bildung Mg-Si-Phasen wird weiter beschränkt, da ein Teil des Si schon im Gusszustand bzw. nach der Homogenisierung in

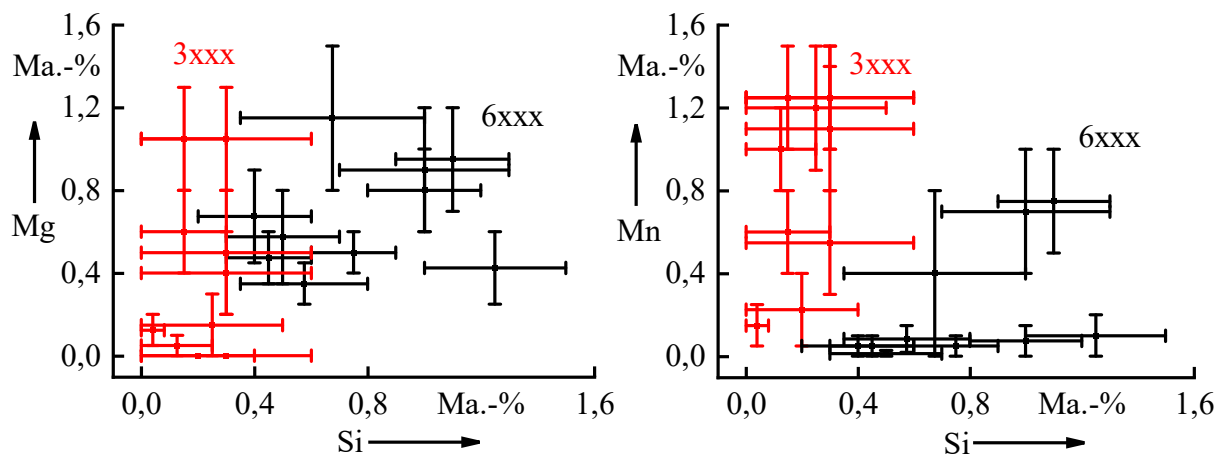


Abbildung 4: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Al-Mn- (3xxx) und Al-Mg-Si- (6xxx) Legierungen nach DIN573-3.

Primärphasen und Dispersoiden gebunden ist. Im Laufe der Forschungsarbeit zeigt sich jedoch, dass Mg-Si-haltige Ausscheidungen, insbesondere deren metastabilen Phasen, einen signifikanten Einfluss auf die Ausscheidungsreaktionen haben und bei der Ausscheidungskinetik der Dispersoide von großer Bedeutung sind.

Neben der Bildung von potenziellen Ausscheidungsphasen hat der geringe Si-Gehalt zusätzlich einen großen Einfluss auf die Erstarrungstemperatur. Abbildung 5 zeigt die Liquidus- und Solidusfläche der Al-reichen Ecke des Legierungssystems Al-Mn-Si. In Abbildung 5A ist zu erkennen, dass die Erstarrung aus der flüssigen Phase bei den 3xxx-Legierungen mit der Bildung eines Aluminiummischkristalls (Al) beginnt. Anschließend entstehen Primärausscheidungen. In Abbildung 5B ist gut zu sehen, dass die Solidustemperatur stark vom Si-Gehalt der Legierung abhängig ist. Der niedrigere Si-Gehalt ($< 0,6$ Ma.-%) der Al-Mn Legierungen bewirkt somit, dass die Solidustemperatur über $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Die in dieser Arbeit untersuchte Legierung Al Mn0,5 sollte daher, unter Vernachlässigung weiterer Legierungselemente, eine Solidustemperatur von über $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen.

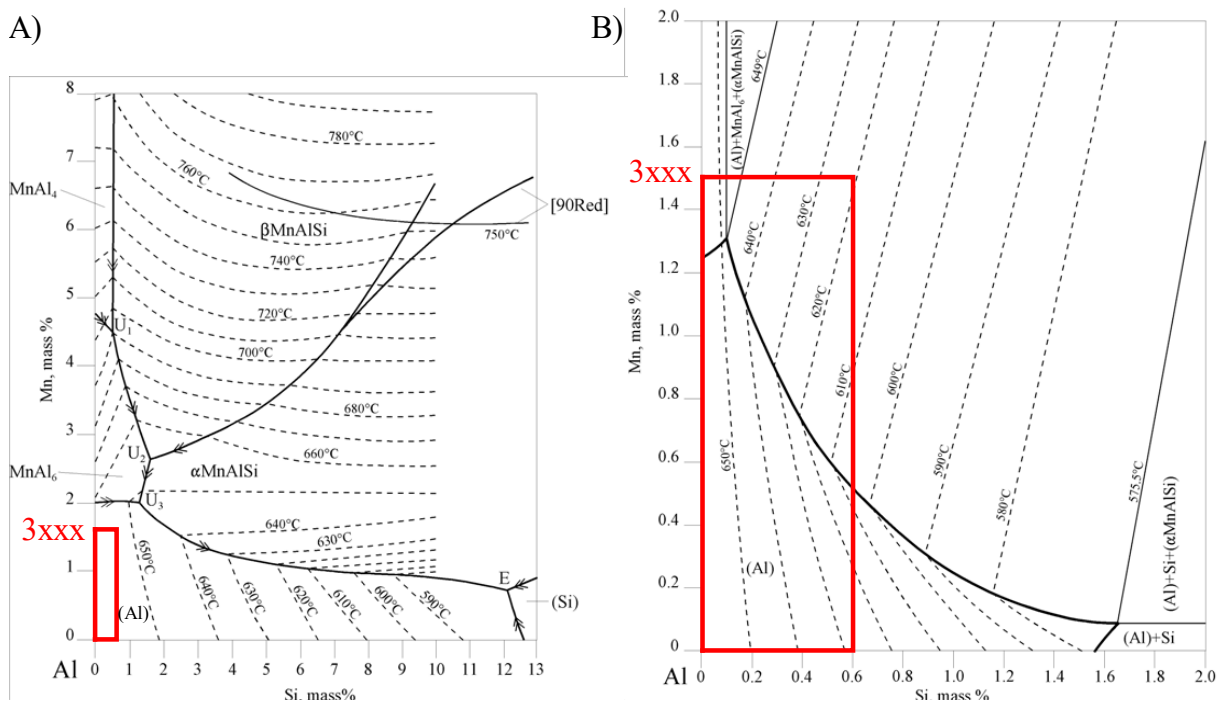


Abbildung 5: A) Liquidus- und B) Solidusfläche der Al-reichen Ecke des Legierungssystems Al-Mn-Si. [44]

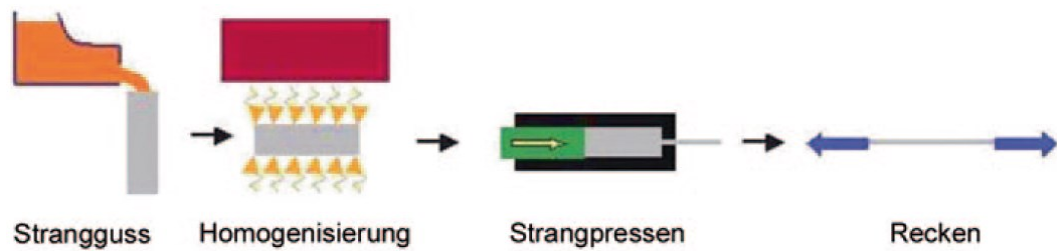


Abbildung 6: Prozesskette von Strangpressprofilen aus Aluminiumlegierungen. ([15] S. 461)

Das Legierungssystem Al-Mn zeichnet sich durch seine sehr guten Umform- und Korrosionseigenschaften aus und wird überwiegend in Walzprodukten, gezogenen und geschweißten Rohren, Strangpressprofilen und in der Verpackungsindustrie eingesetzt [15, 45]. Die Fertigung besteht wie bei anderen Al-Knetlegierungen aus verschiedenen Prozessschritten, die jeweils einen signifikanten Einfluss auf die technologischen Eigenschaften des Endprodukts haben. Die wichtigsten Schritte sind anhand eines Strangpressprofils in Abbildung 6 dargestellt. Diese bestehen aus dem Urformen wie zum Beispiel dem Strangguss, der Homogenisierung des Gussgefüges und einer endkonturnahen Warmumformung zum Beispiel durch Strangpressen, Walzen oder Schmieden. Je nach Bedarf kann sich dem Strangpressen ein Recken oder nach einer Kaltumformung ein Erholungs- oder Rekristallisationsglühen anschließen.

Die Prozessschritte Gießen und Homogenisierung haben eine große Bedeutung auf die Dispersoidbildung in Al-Mn-Si(-Mg)-Legierungen. So verbleibt ein Teil des Mn beim Unterschreiten der Solidustemperatur bis zum Erreichen der Raumtemperatur übersättigt in Lösung. Dieses scheidet sich bei der anschließenden Homogenisierung in Form von Dispersoiden aus dem übersättigten Al-Mischkristall wieder aus.

2.2.2 Gießen

Der Guss von Al-Mn-Legierungen wird in der Regel im konventionellen oder kontinuierlichen Stranggießverfahren durchgeführt, wobei letzteres insbesondere bei der Herstellung von Blechen und Bändern genutzt wird. Typische Gussbarren im konventionellen Strangguss für das Strangpressen und Schmieden sind Rundbarren mit Längen von 3 bis 7 m und Durchmessern zwischen 75 und 700 mm [15]. Im Walzprozess werden überwiegend Rechteckbarren mit Abmessungen bis etwa 600 x 2200 x 8700 mm und einem Gewicht bis zu 30 t eingesetzt [15].

Wie in Abbildung 5A zu erkennen ist, beträgt die Liquidustemperatur von Al-Mn-Legierungen zwischen 600 und 660 °C. Typische Gießtemperaturen liegen zwischen 40 bis 100 K oberhalb der Liquidustemperatur bei etwa 700 °C [46]. Die Erstarrung aus der Schmelze erfolgt nach Unterschreiten der Liquidustemperatur durch Keimbildung an der Kokillenwand oder an hochschmelzenden Dispersoiden, die der Schmelze hinzugefügt werden und eine Kornfeinung bewirken [46]. Aufgrund der relativ großen Querschnitte von kommerziellen Gussbaren erfolgt die Erstarrung des Kerns mit deutlicher Verzögerung zum Rand. ANYALEBECHI [47] untersuchte den Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit auf das Gussgefüge der Legierung EN AW-3004 (1,09 Ma.-% Mn in der Schmelze). Interessanterweise wurde bei der Untersuchung nur ein geringer Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Primärphasen (überwiegend $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$) und den Anteil an gelöstem Mn festgestellt [47]. In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die Mn-Konzentration im Al-Mischkristall des Gusszustands mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit nur leicht ansteigt. Eine schnellere Erstarrung führt jedoch zu einem feineren Gussgefüge, welches eine Ausscheidung von Dispersoiden während der Homogenisierung begünstigt. Hierdurch kommt es zu einer stärkeren Abnahme der Mn-Konzentration im Al-Mischkristall nach der Homogenisierung [46].

Makroseigerungen

Makroseigerungen sind Konzentrationsunterschiede gelöster Legierungselemente in der Größenordnung des Gussstücks. Nach GARIEPY und CARON [48] sind diese Seigerungen der verschiedenen Legierungselemente über den Gussbarrenquerschnitt nicht vorrangig

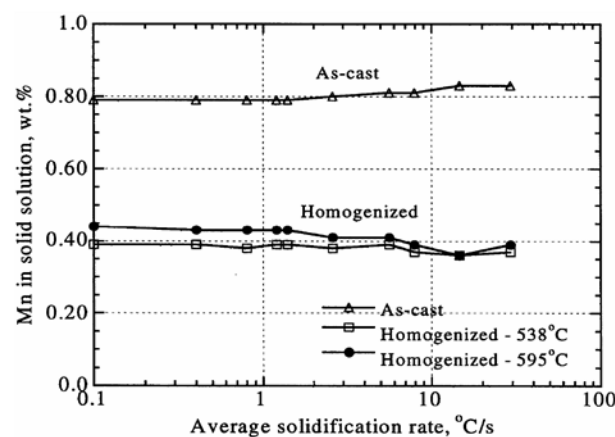


Abbildung 7: Mn-Konzentration im übersättigten Al-Mischkristall in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der anschließenden Homogenisierung. [47]

von der Elementkonzentration, sondern vom Verteilungskoeffizienten abhängig. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als der Quotient des Anstiegs der Geraden (bei einer bestimmten Legierungselementkonzentration) zwischen der Liquidus- und Soliduslinie im binären Phasendiagramm. Je höher der spezifische Verteilungskoeffizient desto geringer sind die tatsächlich auftretenden maximalen relativen Seigerungen.

GARIEPY und CARON zeigen, dass die maximalen relativen Seigerungen⁴ von Mn (Verteilungsfaktor 0,9) in einem 635 mm Stranggussbolzen der Legierung AA-3104 nur 2,9 % betragen. Dagegen weist Si mit einem Verteilungsfaktor von 0,13 eine maximale relative Seigerung von 16,8 % auf. Eine Auflistung aller untersuchten Elemente ist in Tabelle 2 dargestellt [48]. Auf den ersten Blick scheint die geringe maximale relative Seigerung von Mn auch bei großen Querschnitten eine gute Voraussetzung für gleichmäßige Dispersoidbildung zu sein. Jedoch sind auch andere Elemente an der Dispersoidbildung beteiligt, sodass Seigerungen von Mg oder Si ebenfalls einen signifikanten Einfluss haben können. Aus diesem Grund wurden für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit keine Proben aus dem Kern der Gussbolzen verwendet, da in diesem Bereich die maximalen relativen Seigerungen auftreten [48].

2.2.3 Homogenisierung und Dispersoidausscheidung

Die Homogenisierung (auch Homogenisierungs- oder Hochglühen genannt) ist ein wichtiger Schritt in der Prozesskette zur Herstellung von Produkten aus Aluminiumknetlegierungen. Ziele der Homogenisierung sind die Diffusion der Legierungselemente zur Reduzierung von Mikro-seigerungen (typisch 10 bis 100 μm) [49], die Einformung von Primärphasen [50] und die Auflösung von groben Sekundärphasen [51]. Im Legierungssystem Al-Mn-Fe-Si(-Mg) kommt darüber hinaus der Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden aus dem übersättigten Al-Mischkristall eine große Bedeutung zu. Durch die Homogenisierung werden sowohl die Strangpressbarkeit, die mechanischen Eigenschaften als auch die Qualität der Produktoberfläche verbessert [3]. Die Homogenisierung einer Aluminiumlegierung erfolgt in der Regel durch ein langsames Erwärmen und ein anschließendes Halten des

⁴ maximale Verhältnis der örtlichen Konzentration eines Legierungselements bezogen auf Mittelwertkonzentration

Tabelle 2: Verteilungskoeffizienten und auftretende maximale relative Seigerung der Legierungselemente in einem Gussbolzen der Legierung AA-3104. (nach [48])

Legierungselement	Verteilungskoeffizient	maximale relative Seigerung von AA-3104 in %
Fe	0,03	19,8
Si	0,13	16,8
Cu	0,17	14,8
Mg	0,43	10,6
Mn	0,9	2,8

Gussbolzens für mehrere Stunden auf entsprechender Temperatur. Die Wahl der Wärmebehandlungsdauer und -temperatur ist dabei stark von der Legierungszusammensetzung und den primären Zielen der Homogenisierung abhängig. Zum Beispiel werden Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen in mehreren Stufen homogenisiert, um zunächst bei geringer Temperatur eine Auflösung des niedrig schmelzenden Eutektikums zu ermöglichen. Um eine diffusionsgesteuerte Verteilung der Legierungselemente zu gewährleisten, ist dann eine Temperatur nahe der Solidustemperatur erforderlich.

Die Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden kann während der Homogenisierung durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden:

Einfluss von Temperatur und Zeit

Der Beginn der Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden erfolgt beim langsamen Erwärmen (typisch etwa 50-100 K/h) bei einer Temperatur von etwa 350 bis 400 °C [52, 53]. Zu Beginn der Ausscheidung der Dispersoide wird von einer teilkohärenten ikosaedrischen Quasikristallstruktur AlMnSi berichtet [8, 54, 55], die sich anschließend in eine teilkohärent kubische Kristallstruktur umwandelt [8, 9]. Diese Dispersoide weisen eine geringe Größe von wenigen 10 nm auf und tragen erheblich zur Festigkeit auch bei erhöhten Temperaturen bei [38]. Diese Phase wird häufig mit α -AlMnSi bzw. α -Al(Mn,Fe)Si [8, 10] benannt. Durch das Erwärmen und Halten bei höheren Temperaturen, z. B. bei mehrstufigem Homogenisieren (400 °C 18h und 600 °C 3h) oder sehr lange Haltedauern, werden diese feinen Dispersoide aufgelöst bzw. vergrößern sich zu stabileren Teilchen [38]. Als thermisch sehr stabile Dispersoide weisen sie abhängig vom Si-Gehalt eine inkohärente kubische (hoher Si-Gehalt, α -Al(Mn,Fe)Si) [9] oder orthorombische Kristallstruktur (niedriger Si-Gehalt, Al₆(Mn,Fe)) [9] auf,

deren Größe einige 10 bis 100 nm beträgt [56]. Das Mn/Fe-Verhältnis und der Si-Gehalt können dabei variieren [8]. Es wird berichtet, dass das Mn/Fe-Verhältnis mit zunehmender Wärmebehandlungsdauer und zunehmender Temperatur abnimmt, was mit einer Diffusion von Mn von den Dispersoiden in die Primärpartikel erklärt wird [8, 57]. Durch die Diffusion von Mn entstehen auch die sogenannten ausscheidungsfreien Bereiche um die Primärausscheidungen (PFZ), da diese Bereiche durch diesen Vorgang an Legierungselementen verarmen [57].

Neben Temperatur und Dauer der Homogenisierung wurde der Einfluss der Erwärmgeschwindigkeit nur im geringen Umfang untersucht. So führt nach REMØE et al. (2017) [58] in einer Al-Mg-Si-Mn-Legierung mit 0,05 Ma.-% Mn eine geringere Geschwindigkeit beim Erwärmen auf 575 °C zu einer höheren Anzahl und gleichmäßigeren Verteilung der Dispersoide. Dagegen wurden bei Mn-Konzentration 0,15 Ma.-% eine höhere Teilchendichte mit steigender Erwärmgeschwindigkeit beobachtet, was mit einer kürzeren Haltedauer bei hohen Temperaturen und der dadurch schwächeren Vergrößerung der Dispersoide erklärt wird.

Einfluss der Legierungselemente

Unabhängig von Temperatur und Dauer der Homogenisierung wird die Größe, Form und Zusammensetzung der Dispersoide zum großen Teil durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst. In der folgenden Übersicht ist der Einfluss der wichtigsten Legierungselemente aufgelistet:

Mn ➤ ermöglicht erst die Bildung von α -Al(Mn,Fe)Si-Dispersoiden, ohne Mn werden nur β -AlFeSi-Primärphasen gebildet [59]
➤ ein höherer Gehalt an Mn (1,0 Ma.-% gegenüber 0,4 Ma.-%) führt zu einer höheren Dispersoiddichte und höherer Festigkeit bei niedriger Homogenisierungstemperatur (375 und 450 °C) [38]

Si ➤ ohne Si:

- die Bildung von Dispersoiden ist sehr stark reduziert und die Ausscheidung erfolgt überwiegend an Versetzungen [56]
- Bildung von $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ -Dispersoiden [29]

- ein höherer Gehalt an Si (0,49 Ma.-% gegenüber 0,15 Ma.-%) führt bei niedriger Homogenisierungstemperatur (375 und 450 °C) zu einer höheren Dispersoiddichte und höherer Festigkeit [38]
- bis 0,25 Ma.-% Si erfolgt die höchste Steigerung der Festigkeit (Steigerung Zugfestigkeit bei 300 °C von 60 auf 80 MPa), eine weitere Erhöhung hat wenig Einfluss auf Festigkeit [56]

-
- Cu** ➤ eine Cu-Zugabe in Al-Mn-Si-Mg-Legierungen führt zu etwas feineren Dispersoiden [60]
- eine höhere Teilchendichte von Q-AlCuMgSi-Teilchen in Legierung mit Cu bietet eine höhere Keimstellendichte für Dispersoide als β' -Mg₂Si-Teilchen in einer Legierung ohne Cu [60]

-
- Fe** ➤ Fe ist maßgeblich an der Bildung von Primärausscheidungen beteiligt, welche auch einen Teil des Mn-Gehalts binden. Ein geringer Gehalt an Fe fördert einen höheren Anteil an Mn-haltigen Dispersoiden und daher eine höhere Leitfähigkeit sowie eine verbesserte Kriechfestigkeit [61]
- ein höherer Gehalt an Fe bewirkt eine starke Verringerung der Duktilität durch innere Kerben an scharfkantigen Primärphasen und eine etwas höhere Fließspannung [62]

-
- Mo** ➤ geringe Mengen Mo führen zu einem höheren Volumenanteil und feineren Dispersoiden, einem geringeren Volumenanteil an ausscheidungsfreien Bereichen (PFZ) und zu verbesserten mechanischen Eigenschaften [32]

-
- Mg** ➤ ohne Mg: Entstehung weniger, sehr grober Dispersoide [56]
- mit zunehmenden Mg-Gehalt erfolgt eine deutliche Reduzierung der ausscheidungsfreien Bereiche (PFZ) [56, 63]
- ein höherer Gehalt an Mg führt zu einer höheren Dispersoiddichte, kleineren Teilchendurchmessern und höherer Festigkeit [63]
- Mg-Si-Vorstufen dienen als Keimstellen für Dispersoidbildung [57, 64]

Einfluss von Mg-Si(-Cu)-Vorstufen

In Al-Mn-Si-Mg(-Cu)-Legierungen haben Mg-Si- bzw. Mg-Si-Cu-Vorstufenausscheidungen einen hohen Einfluss auf die Bildung von feinen Dispersoiden [60, 64, 65]. LODGAARD und RYUM (2000) [64] beschreiben den Vorgang während einer kontinuierlichen Erwärmung mit 0,05 K/s und anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 8. Den Autoren zufolge erfolgt zwischen 100 und 350 °C zunächst die homogene Keimbildung von β' -Mg-Si-Teilchen aus dem mit Mg und Si übersättigten Mischkristall. Anschließend kommt es zum Wachstum und zur teilweisen Auflösung dieser Teilchen. Mit Erreichen von etwa 350 °C scheidet sich eine „u-Phase“, durch Mn-Diffusion aus dem mit Mn übersättigten Mischkristall, an den sich auflösenden β' -Mg-Si Teilchen aus. Bei weiter steigender Temperatur und/oder längerer Zeit erfolgt die heterogene Keimbildung der α -Al(Mn,Fe)Si-Dispersoide an der „u-Phase“, welche dabei vollständig aufgelöst wird.

LI et al. (2017) [56] untersuchten ausführlich den Einfluss von Mg-Si-Vorstufen auf die Festigkeit und den Kriechwiderstand von verschiedenen Al-Mg-Si-Legierungen mit systematischer Variation des Si- und Mg-Gehalts sowie 1,25 Ma.-% Mn und 0,6 Ma.-% Fe. Zum einen wurde der Mg-Gehalt von 0 bis 2 Ma.-% (mit 0,25 Ma.-% Si) und zum anderen der Si-Gehalt von 0 bis 1 Ma.-% (mit 1 Ma.-% Si) variiert. Für eine hohe Teilchendichte von feinen Dispersoiden wurden alle Proben mit 5 K/min auf 375 °C erwärmt und für 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Abbildung 9 zeigt den Einfluss des Mg- und Si-Gehalts auf Druckfestigkeit bei 300 °C und auf die

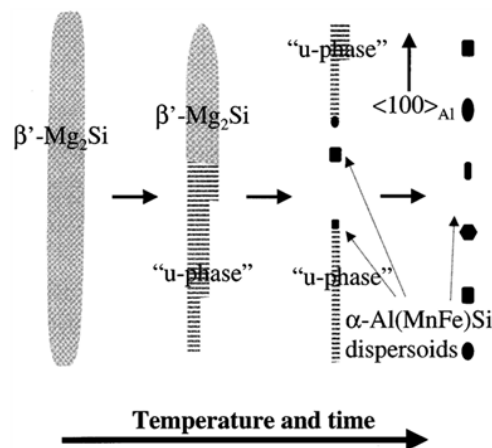


Abbildung 8: Einfluss von Mg-Si-Vorstufenausscheidungen als Keimstellen für die Dispersoidbildung in Al-Mn-Fe-Si-Mg-Legierungen. [64]

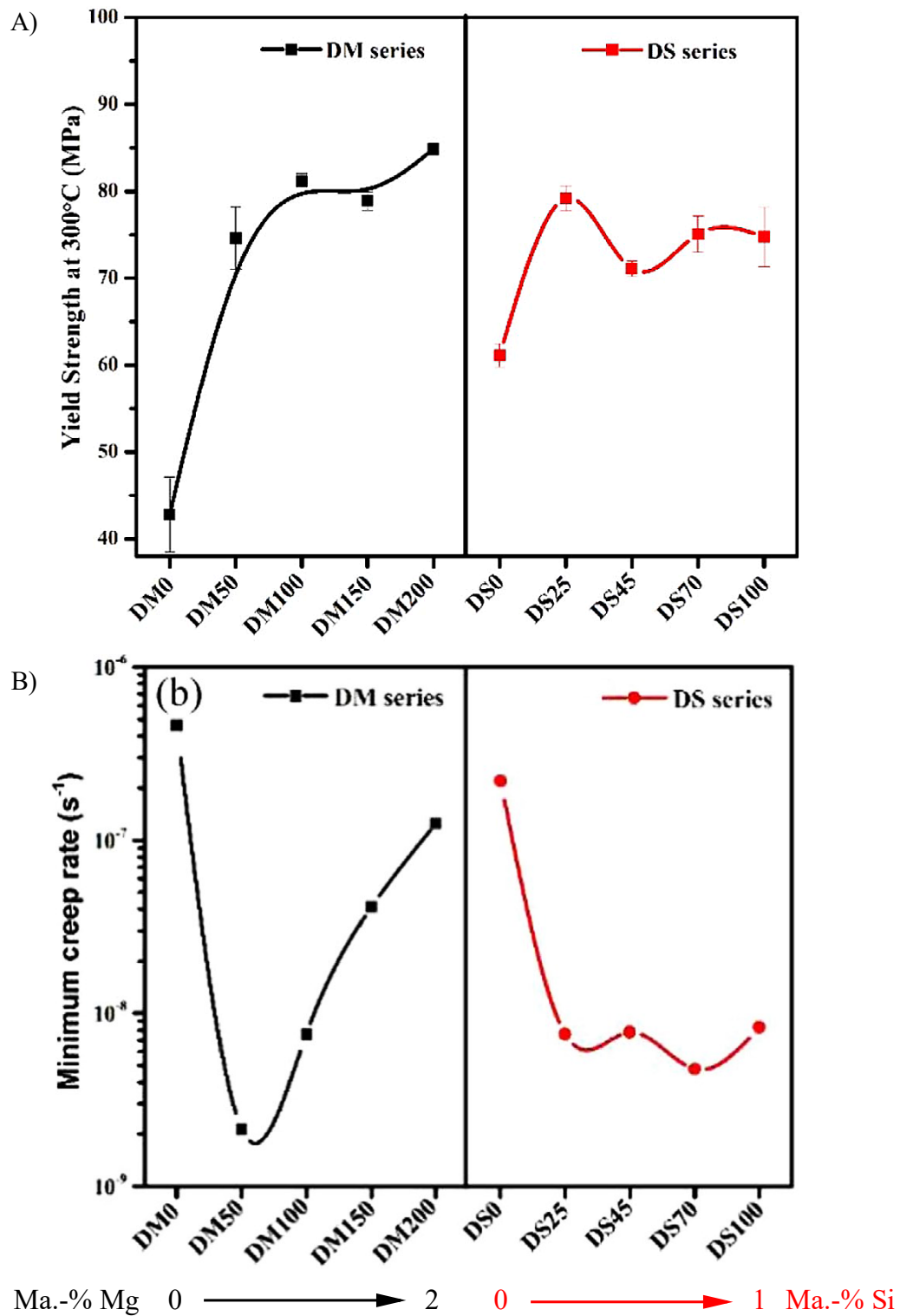


Abbildung 9: Einfluss des Mg- und Si-Gehalts in Al-Mn-Mg-Si-Legierungen auf **A)** die Druckfestigkeit bei 300 °C und **B)** die minimale Kriechgeschwindigkeit bei 300 °C unter konstanter Last von 45 MPa (angepasst aus [56]).

minimale Kriechgeschwindigkeit (300 °C, 45 MPa). Für eine hohe Dispersoidverfestigung und eine geringe minimale Kriechgeschwindigkeit beträgt die günstige chemische Zusammensetzung zwischen 0,5 und 1,0 Ma.-% Mg und etwa 0,25 Ma.-% Si. Für eine gleichzeitig hohe elektrische Leitfähigkeit ist ein geringerer Mg-Gehalt mit weniger als 1,0 Ma.-% notwendig. Zwar werden durch höhere Mg-Si-Gehalte ($c_{Si} > 0,7$ Ma.-%, $c_{Mg} = 1,0$ Ma.-%) die kleinsten und meisten Dispersoide gebildet, jedoch führen hohe Mg-Si-Gehalte auch zur Bildung grober Mg_2Si -Teilchen. Diese konsumieren einen Großteil des Si-Gehalts und bewirken eine Zunahme der PFZ und der minimalen Kriechgeschwindigkeit.

2.3 Elektrische Leitfähigkeit von Al-Werkstoffen

2.3.1 Einsatz von Aluminium als Leiterwerkstoff

Aluminium wird als elektrischer Leiterwerkstoff in vielen Anwendungen der Elektrotechnik eingesetzt (siehe Abbildung 10). Die Vorteile von Aluminium liegen in einer hohen Leitfähigkeit, einem relativ geringen Preis, einer guten Korrosionsbeständigkeit und einem geringen spezifischen Gewicht. Eingesetzt werden Aluminium und seine Legierungen deshalb überwiegend dort, wo Gewicht und Preis (z. B. aufgrund der benötigten Materialmenge) eine Rolle spielen. Insbesondere bei Freileitungen ist ein hoher Quotient aus σ und ρ , also die dichtebezogene Leitfähigkeit, ausschlaggebend. In diesem Anwendungsfall werden bevorzugt Aluminiumlegierungen als Leiterwerkstoffe verwendet [66].

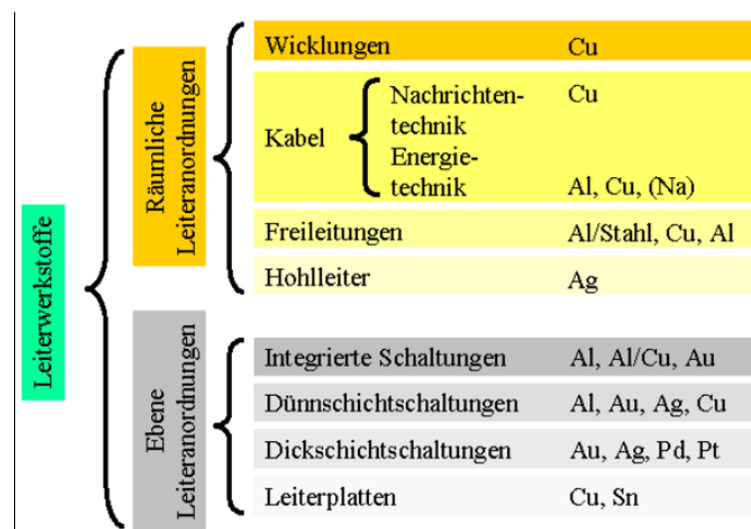


Abbildung 10: Metallische Leiterwerkstoffe für die Elektrotechnik und ihre Anwendungen. [66]

2.3.2 Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Al-Werkstoffen

Höchste Leitfähigkeiten werden in hochreinem Aluminium (99,99 % Al oder besser) unterhalb der Sprungtemperatur von 1,2 K erzielt (Supraleitfähigkeit) [3]. Mit steigender Temperatur oder dem Einbringen von Gitterstörungen nimmt die Leitfähigkeit deutlich ab.

Nach der MATTHIESSENCHEN Regel setzt sich der elektrische Widerstand (Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit) aus der Summe der Streueffekte zusammen, die einen ungestörten Transport der freien Elektronen des Metallgitters behindern [67]:

$$\rho_{el}(T) = \rho_G(T) + \rho_{GBF} \quad (1)$$

Diese Streueffekte bestehen aus der temperaturabhängigen Schwingung der Atome $\rho_G(T)$ und den Gitterfehlern ρ_{GBF} wie Versetzungen, Fremdatome und Korngrenzen. Der Einfluss der einzelnen Summanden auf die elektrische Leitfähigkeit ist sehr unterschiedlich. In Tabelle 3 sind verschiedenen Streuungsursachen mit den beeinflussenden Variablen aufgelistet. Der Widerstandskoeffizient gibt dabei an, welchen Einfluss die Änderung der jeweiligen Variable auf den spezifischen Widerstand hat. Im Folgenden wird durch Annahme von typischen Variablen eine Abschätzung des resultierenden Einflusses der einzelnen Streuungsursachen vorgenommen.

Eine Zunahme der **Phononen**, die zur Anregung der Gitterschwingungen führt, wird durch eine Temperaturerhöhung verursacht. Eine stärkere Schwingung des Metallgitters führt zu höherer Streuung der freien Elektronen. Oberhalb von -10 °C (263 K) bis zum Schmelzpunkt steigt der elektrische Widerstand nahezu linear mit der Temperatur an [3]. Nach RAEISINIA und POOLE [68] beträgt der Anstieg bei Raumtemperatur etwa 0,1 nΩm je K. Der spezifische elektrische Widerstand bzw. die elektrische Leitfähigkeit von reinem Aluminium betragen bei 20 °C (293,15 K) 26,2 nΩm bzw. 37,7 MS/m [69]. Durch eine Temperaturerhöhung von 20 °C auf 140 °C (Grenztemperatur für elektrische Verbindungen aus Kupfer [4]) steigt der spezifische elektrische Widerstand auf etwa 38,2 nΩm bzw. sinkt die elektrische Leitfähigkeit auf etwa 26,2 MS/m.

Tabelle 3: Einfluss verschiedener Streuungsfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium und Aluminiumlegierungen bei Raumtemperatur.

Streuungsursache	Widerstandskoeffizient [Einheit]	Variable	Ref.
Phononen	0,1	$[\text{n}\Omega \text{ m K}^{-1}]$	Temperatur [68]
Korngrenzen	10^{-7}	$[\text{n}\Omega \text{ m}^2]$	Korngrenzenfläche je Volumeneinheit [68]
Versetzen	2×10^{-16}	$[\text{n}\Omega \text{ m}^3]$	Dichte [68]
Leerstellen	25	$[\text{n}\Omega \text{ m Atm.}\cdot\%^{-1}]$	Konzentration [68]
Interstitialatome	10	$[\text{n}\Omega \text{ m Atm.}\cdot\%^{-1}]$	Konzentration [68]
Substitutionsatome	2...80	$[\text{n}\Omega \text{ m Atm.}\cdot\%^{-1}]$	Konzentration [68]

Die **Korngrenzen** sind zweidimensionale Gitterfehler, die in einem Polykristall durch unterschiedlich Kristallorientierungen auftreten. Die Änderung des elektrischen Widerstands von einem ungestörten Einkristall zu einem Polykristall mit einer Korngröße von $30 \mu\text{m}$ (Korngrenzenfläche je Volumeneinheit von $2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$) beträgt nach [68] etwa $0,02 \text{ n}\Omega\text{m}$.

Versetzen treten in plastisch verformten Metallen auf und stellen eindimensionale Gitterfehler dar. In stark verformten Metallen erreicht die Versetzungsdichte eine Größenordnung von etwa 10^{15} m^{-2} und steigert somit nach [68] den elektrischen Widerstand um etwa $0,2 \text{ n}\Omega\text{m}$.

Teilchen gehören zu den dreidimensionalen Gitterfehlern und können inkohärent, teilkohärent oder kohärent in das Metallgitter eingebaut sein. Kohärente Teilchen wie beispielsweise Cluster in Al-Mg-Si-Legierungen führen zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands um wenige $\text{n}\Omega\text{m}$ [70]. Teilkohärente oder inkohärente Teilchen bewirken dagegen, durch das Ausscheiden aus dem Mischkristall, einen Abfall des elektrischen Widerstands durch Verringerung der Konzentration der Legierungselemente in Lösung [3, 71].

Die **Leerstellen**, **Substitutions-** und **Interstitialatome** sind Punktfehler. Die Leerstellenkonzentration ist stark temperaturabhängig und beträgt nach OSTERMANN [15] in reinem Aluminium bei 500°C etwa $1,3 \cdot 10^{-4}$ und nimmt exponentiell bis auf $1 \cdot 10^{-12}$ bei Raumtemperatur ab. Daraus ergibt sich nach [68] eine Änderung des

elektrischen Widerstand zwischen $0,00325 \text{ n}\Omega\text{m}$ und $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ n}\Omega\text{m}$. Substitutions- und Interstitutionsatome sind im Kristallgitter gelöste Legierungselemente, die den elektrischen Widerstand zum einen durch die Menge der gelösten Elemente und zum anderen durch die Art des Elements beeinflussen. Die Widerstandserhöhung ist umso deutlicher, je höher die Differenz der Ordnungszahl zwischen Legierungselement und Wirtsgitter ist [66].

ÓLAFSSON et al. [72] fassen aus verschiedenen Quellen den Einfluss der wichtigsten Legierungs- und Zusatzelemente zusammen (siehe Abbildung 11). Dabei können die Elemente nach ihrem Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Elemente Cr, Mn, Li; (V, Ti, Fe, Zr) bewirken eine Änderung des Widerstands um einige $10 \text{ n}\Omega\text{m}$ je Ma.-%, die Elemente Cu, Mg, Ni, Si, Sn, Zn um einige $1 \text{ n}\Omega\text{m}$ je Ma.-%. Die hohe Streuung der Angaben von Fe, Zr, Ti, V sind durch einen geringen Legierungsgehalt und eine geringe Löslichkeit in der Al Matrix bedingt. Es ist zu beachten, dass diese Werte in binären Legierungen bestimmt wurden und vom Einfluss in technischen Legierungen abweichen können.

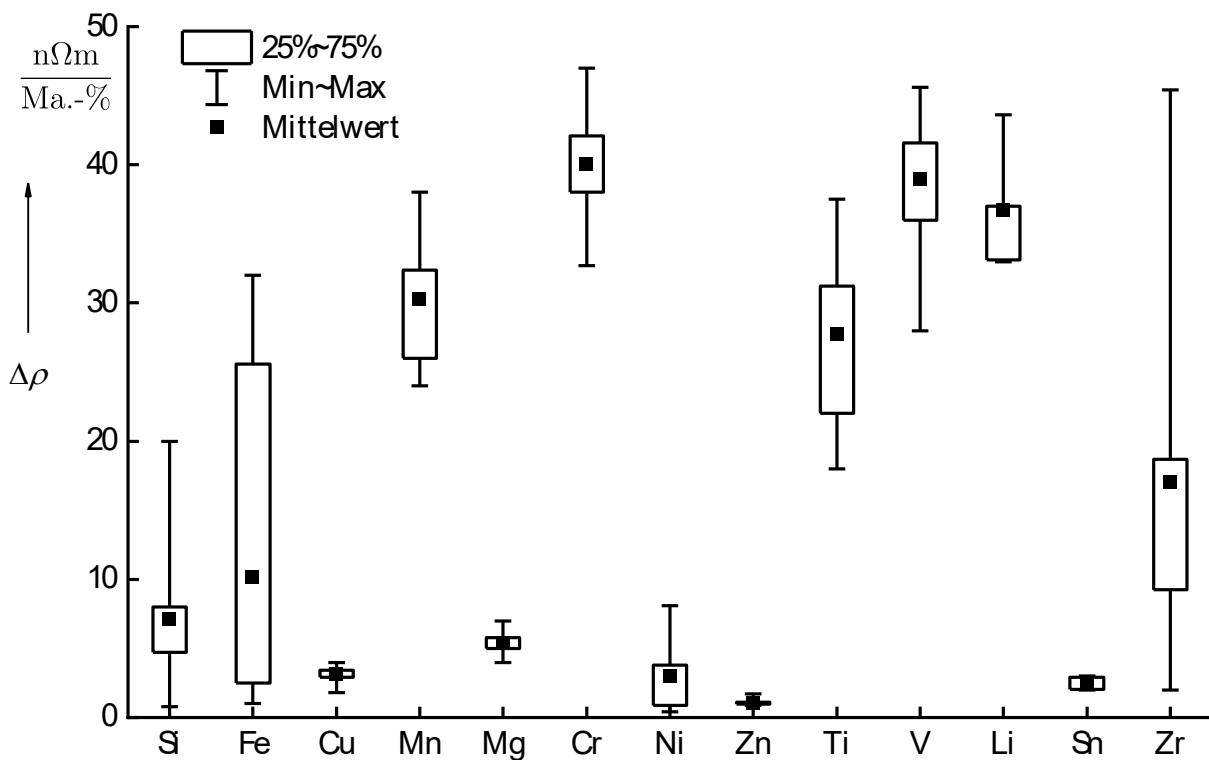


Abbildung 11: Einfluss der Legierungselemente auf den spezifischen elektrischen Widerstand ρ in binären Aluminiumlegierungen. (Angaben aus verschiedenen Literaturquellen nach [72])

Der elementspezifische Einfluss kann gezielt genutzt werden, um Rückschlüsse von der Leitfähigkeit auf die Mikrostruktur zu ziehen [3]. Ein Anstieg der Leitfähigkeit bzw. Abnahme des Widerstands deutet auf eine Verringerung der Konzentration an Legierungselementen im Al-Mischkristall hin und somit auf einen höheren Volumenanteil an ausgeschiedenen Teilchen.

SCHNEIDER et al. [52] untersuchten während der Homogenisierung von EN AW-3104 sowohl die Teilchengröße der Dispersoide als auch die Leitfähigkeit (siehe Abbildung 12). Dabei ist zu erkennen, dass der elektrische Widerstand mit beginnender Dispersoidausscheidung ab etwa 400 °C absinkt. Der niedrigste Widerstand und somit höchste Volumenanteil der Dispersoide wird bei etwa 500 °C erreicht und steigt anschließend mit zunehmender Temperatur wieder an. Dieser Anstieg wird mit einer Abnahme des Volumenanteils der Dispersoide durch teilweiser Auflösung und Vergrößerung erklärt [8, 52]. Die Wirkung der Legierungselemente spielt für die Auswahl einer geeigneten Legierung für elektrische Leiter eine signifikante Rolle. Um den elektrischen Widerstand so gering wie möglich zu halten, sollten nur niedriglegierte Aluminiumwerkstoffe und Legierungselemente mit geringer Löslichkeit bei Betriebstemperatur verwendet werden. Dadurch wird sichergestellt, dass der Anteil an Fremdatomen im Al-Mischkristall so gering wie möglich ist. Aufgrund des hohen Einflusses von Mn auf die Leitfähigkeit muss deshalb insbesondere bei einer Al-Mn-Legierung darauf geachtet werden, dass Mn vollständig in ausgeschiedener Form vorliegt.

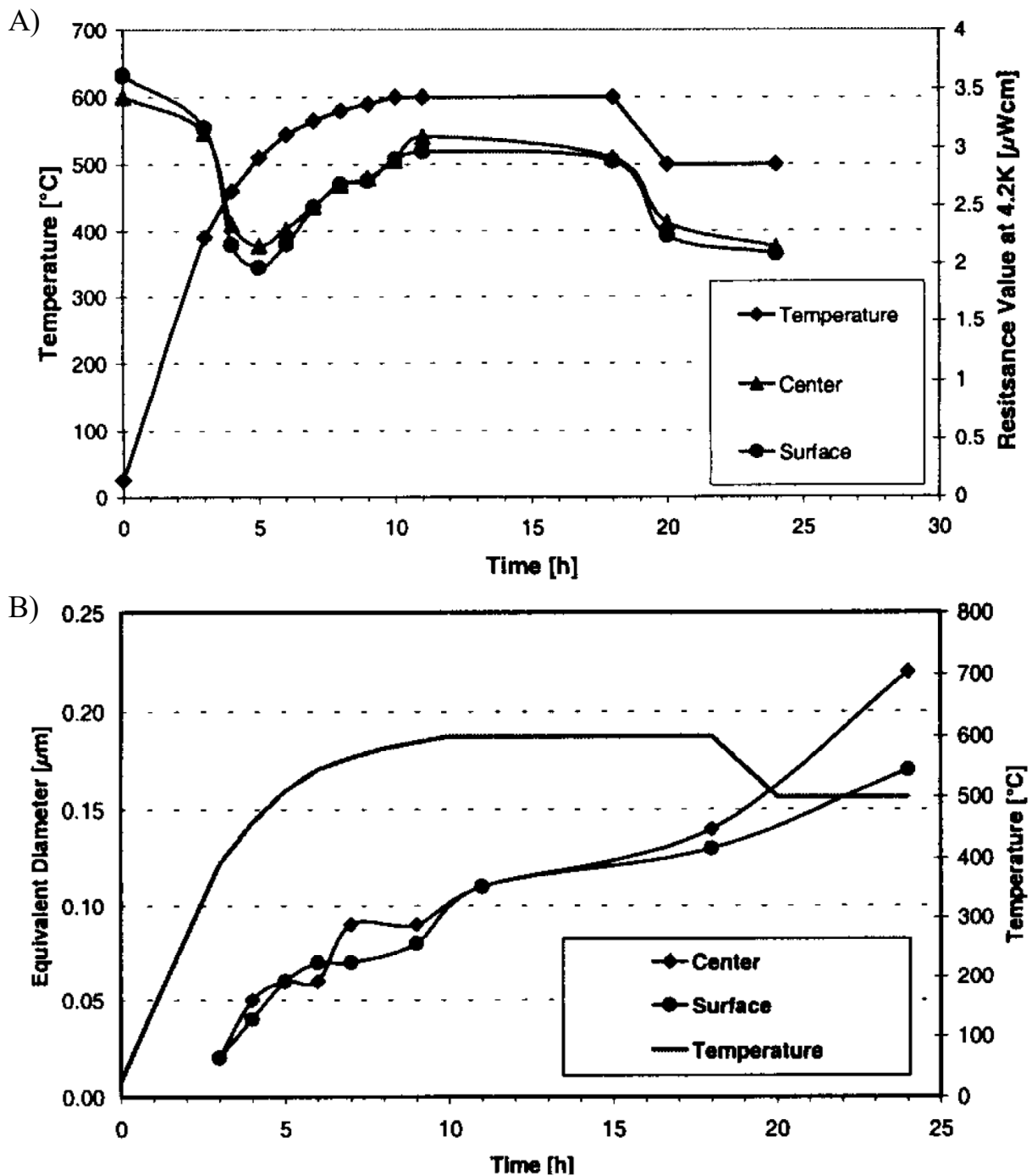


Abbildung 12: Einfluss der Dispersoidausscheidung auf den elektrischen Widerstand A) Restwiderstandsmessungen (bei 4 K) und B) Dispersoiddurchmesser von EN AW-3104. [52]

3 Werkstoffe und Methoden

3.1 Untersuchte Aluminiumlegierungen

Bei den untersuchten Aluminiumlegierungen handelt es sich um nicht aushärtbare Al-Mn-Knetlegierungen (3xxx). Die Legierung EN AW-Al Mn0,5Mg0,5 (EN AW-3105) zeichnet sich durch eine gute Umformbarkeit aus. Sie wird überwiegend durch Walzen zu Folien und Blechen [3, 45] verarbeitet und explizit für die Herstellung von Verpackungen und Dosenkörpern [15] verwendet. Die Festigkeit wird in der Regel durch Kaltwalzen eingestellt. Für die Zustände von 0/H111 (weich) bis H18 (hart) werden Festigkeiten zwischen $R_{p0,2}$ (R_m) 60 (120) MPa und 195 (215) erreicht [15].

Aufgrund des relativen hohen Anteils an Mg und Si weist die Legierung ein ähnliches Ausscheidungsverhalten wie eine Al-Mg-Si-Legierung (6xxx) auf. So kommt es während der DSC-Versuche zu einer starken Überlagerung der Dispersoidausscheidung durch die Mg_2Si -Ausscheidungssequenz. Deshalb wurde ebenfalls eine Variante von Al Mn0,5Mg0,5 untersucht, welche nahezu kein Mg enthält. Diese Legierungszusammensetzung ist nicht genormt und wird hier als Al Mn0,5 benannt.

Das Versuchsmaterial wurde von Hydro Aluminium Rolled Products in Bonn im Stranggussverfahren produziert und in Form von Stranggussbolzen mit den Maßen $\varnothing 80 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$ gegossen (siehe Abbildung 14). Die Reinheit des Materials entspricht der einer technischen Legierung. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Schmelzanalyse bestimmt (siehe Tabelle 4). Zum Vergleich ist der Normlegierungsbereich nach DIN EN 573-3 angegeben. Das Versuchsmaterial zur Legierung Al Mn0,5Mg0,5 wurde in zwei Chargen hergestellt, wobei die Charge 43332 lediglich für die LFA-Messung verwendet wurde. Der Einfluss der geringen Unterschiede in der Legierungszusammensetzung wird als niedrig eingeschätzt.

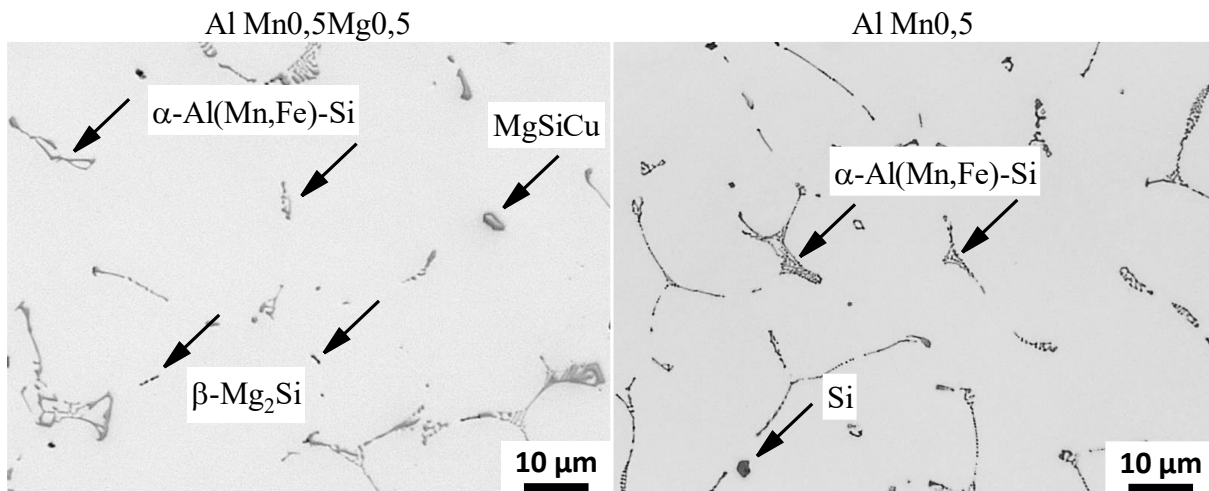


Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Ausgangs-/Gussgefüges von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} (43064) und Al Mn_{0,5} (geätzt, 10 % H₃PO₄).

Abbildung 13 zeigt die Eingangsquerschliffe der Versuchsmaterialien. Das Gussgefüge besteht neben der Aluminiummatrix aus unterschiedlichen Partikeln, die sich während des Gießvorgangs bilden (Primärausscheidungen). Die chemischen Zusammensetzungen der Primärausscheidungen wurde mittels EDX im REM bestimmt. Die identifizierten Phasen sind den im LM-Schliffbild sichtbaren Partikeln zugeordnet. Die Gefüge beider Legierungsvarianten unterscheiden sich nur geringfügig in den Zusammensetzungen der Primärphasen. Ausscheidungen der Phase α -Al(Mn,Fe)Si sind in beiden Legierungen in Form von unregelmäßiger Partikeln mit wenigen 10 μ m Größe zu erkennen. In beiden Legierungen treten außerdem Si-Ausscheidungen von wenigen μ m Größe auf. Darüber hinaus werden in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} durch den Mg-Gehalt der Legierung auch Mg-Si- und Mg-Si-Cu-haltige Ausscheidungen mit einer Größe von wenigen μ m gebildet. Diese Ausscheidungen lassen sich β -Mg₂Si- und Q-MgSiCu-Phasen zuordnen.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen.

Legierung	Charge	Massenanteil der Legierungselemente in %					
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	43064	0,48	0,38	0,142	0,71	0,6	0,006
Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	43332	0,54	0,46	0,164	0,73	0,6	0,006
Al Mn _{0,5}	43243	0,50	0,38	0,145	0,70	0,0007	0,001
DIN EN 573-3 (Al Mn _{0,5} Mg _{0,5})		<0,6	<0,7	<0,3	0,3-0,8	0,2-0,8	<0,2

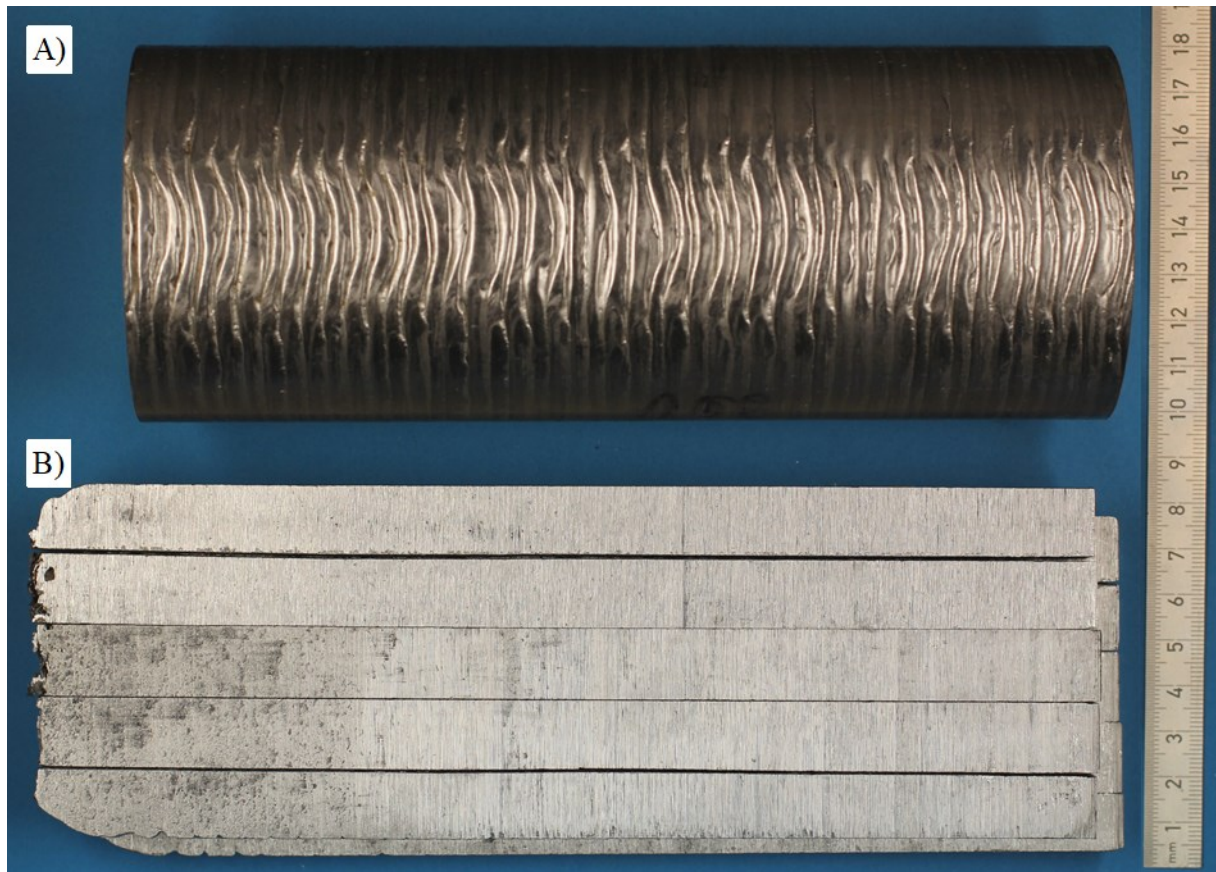


Abbildung 14: Ausgangsmaterial für die Probenfertigung, Gussbolzenabschnitte **A)** vor und **B)** nach dem Trennen in Segmente zur Weiterverarbeitung.

3.2 Wärmebehandlung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer angepassten Wärmebehandlung für die Legierung Al Mn_{0,5} Mg_{0,5}. Aus dem Gusszustand der Legierung sollte dabei durch eine günstige Ausbildung von Dispersoiden eine hohe Teilchenverfestigung und eine gleichzeitig hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht werden. Wichtig war deshalb zunächst ein grundlegendes Verständnis für die Ausscheidungsvorgänge von Dispersoiden beim Erwärmen aus dem Gusszustand und dem anschließenden isothermen Halten zu erlangen. Wesentliche Prozessparameter wie Erwärmgeschwindigkeit, Haltetemperatur und -dauer wurden variiert. Mittels verschiedener Untersuchungsmethoden wurden die Einflüsse auf mikrostrukturelle Änderungen und Ausscheidungskinetik der Dispersoide identifiziert.

Abbildung 15 zeigt eine schematische Übersicht der Wärmebehandlung, des Untersuchungsumfangs und der verwendeten Methoden. Die angegebenen Prozessschritte Erwärmen, Halten und Abkühlen orientieren sich dabei am typischen Temperatur-Zeit-Verlauf einer Homogenisierung. Die bei den Untersuchungen der einzelnen Prozessschritte angewendeten Methoden sind in Abbildung 15 dargestellt. Sie werden in zwei Gruppen unterteilt:

- *in-situ*: Die Untersuchung erfolgt unmittelbar während der Wärmebehandlung.
DSC, LFA
- *ex-situ*: Die Untersuchung erfolgt außerhalb des Prozesses durch Unterbrechungen der Wärmebehandlung durch Abschreckung.
LM, REM, TEM, EDX, Härte, EC (Wirbelstrom)

Das Erwärmen wurde durch einen einstufigen bzw. einen zweistufigen Prozessschritt mit unterschiedlichen Erwärmgeschwindigkeiten realisiert. Abbildung 16 zeigt die schematische Darstellung des Zeit-Temperaturverlaufs. Das einstufige Erwärmen erfolgte aus dem Gusszustand direkt auf die Haltetemperatur. Die Erwärmgeschwindigkeit wurde zwischen 0,01 K/s und 1 K/s variiert. Für den zweistufigen Prozess wurde vor dem Erwärmen auf Haltetemperatur eine zusätzliche Wärmebehandlung von 10 h bei 200 °C durchgeführt. Dieser Wärmebehandlungsschritt sollte die Bildung von Mg-Si(-Cu)-Vorstufen ermöglichen. Diese Vorstufen

ausscheidungen dienen den Dispersoiden bei den folgenden Prozessen als Keimstellen für eine heterogene Ausscheidung. Die anschließende Erwärmung wurde ebenfalls zwischen 0,01 und 1 K/s variiert.

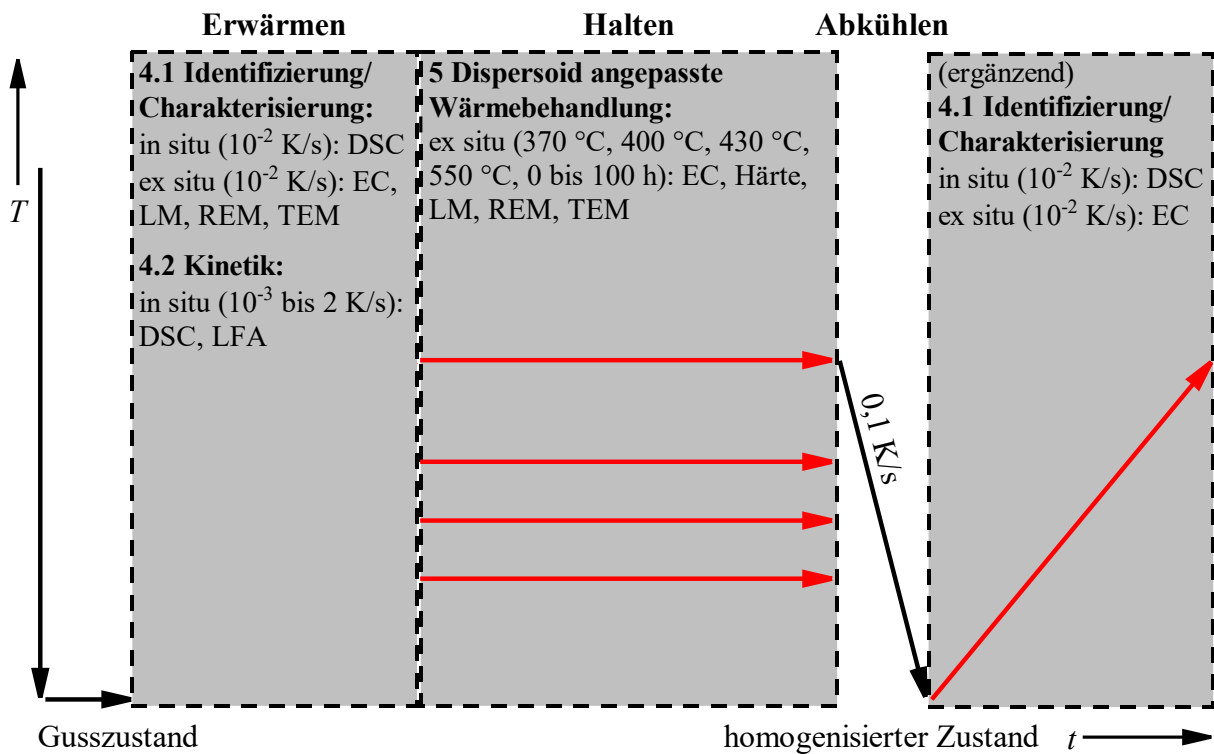


Abbildung 15: Untersuchungsumfang und -methoden.

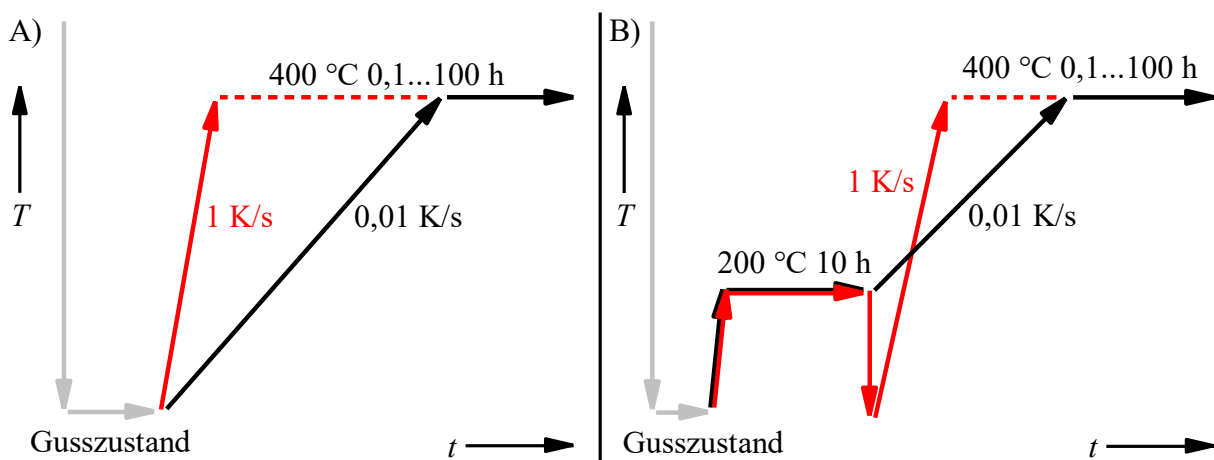


Abbildung 16: Schematischer Zeit-Temperatur-Verlauf für die Variation der Erwärmgeschwindigkeit. **A)** Einstufiges Erwärmen mit 1 K/s bzw. 0,01 K/s und **B)** zweistufiges Erwärmen mit 1 K/s bzw. 0,01 K/s.

Wärmebehandlung Leitfähigkeitsmessung / Härteprüfung

Die (Wirbelstrom-) Leitfähigkeitsmessung (EC) sowie die Härteprüfung der Proben erfolgte jeweils vor und nach der Wärmebehandlung im Kammerofen CARBOLITE CWF 1100. Unmittelbar nach Erreichen des gewünschten Wärmebehandlungszustands wurden die Proben in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Wärmebehandlung Mikrostrukturuntersuchung

Die Wärmebehandlung zur Mikrostrukturuntersuchung (LM, REM, TEM, EDX) des Erwärmens wurde in einem Dilatometer BAEHR DIL 805A/D durchgeführt. Die Dilatometerproben wurden mit den Maßen $\varnothing 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ gefertigt. Zur Temperaturregelung wurden Thermoelemente (Typ-S, $\varnothing 0,1 \text{ mm}$) auf die Oberfläche geschweißt. Die Wärmebehandlung erfolgte jeweils durch Erwärmen mit $0,01 \text{ K/s}$ auf eine bestimmte Temperatur. Nach Erreichen der erforderlichen Temperatur wurde eine Gasabschreckung auf Raumtemperatur im Gasdüsenfeld mit He vorgenommen.

Für die Mikrostrukturuntersuchung während der isothermen Wärmebehandlung kamen überwiegend dieselben Proben zum Einsatz, die auch für die ex-situ Leitfähigkeitsmessung (Wirbelstrom-) verwendet wurden (Wärmebehandlung im Kammerofen, Abschreckung auf Raumtemperatur im Wasserbad). Einige gekennzeichnete angepasste Wärmebehandlungen erfolgten auch im Dilatometer mit Dilatometerproben und He-Gasabschreckung. Dort wurden die Proben entsprechend einem industriellen Erwärmen von Gussbolzen wie folgt erwärmt: 20 bis $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,03 \text{ K/s}$, 290 bis $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,012 \text{ K/s}$, 350 bis $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,0056 \text{ K/s}$ und 390 bis $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $0,0028 \text{ K/s}$. Diese Wärmebehandlung wird an der entsprechenden Textstelle als „nichtlinear mit durchschnittlich $0,01 \text{ K/s}$ “ bezeichnet.

3.3 Differential Scanning Calorimetry

Versuchsbeschreibung

Zur Untersuchung des Ausscheidungsverhalten beim Erwärmen wurden in-situ Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen durchgeführt. Die Kinetik der auftretenden Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge wurde in einem Bereich von 10^{-4} bis 2 K/s untersucht. Dazu wurden drei verschiedene DSC-Geräte mit unterschiedlichen Scanratenbereichen und Probendimensionen genutzt (siehe Tabelle 5). Als Referenz wurden Proben aus hochreinem Aluminium (Al 5N5) mit denselben Dimensionen verwendet. Die Massen von Probe und Referenz wurden auf $\Delta m < 0,1 \%$ angeglichen. Dies erfolgte durch vorsichtiges Bearbeiten der Probe mit Schleifpapier (300er Körnung).

Alle Proben einschließlich Referenzproben wurden mit Standard-Aluminiumtiegeln umschlossen. Durch die Verwendung von Tiegeln wird sichergestellt, dass die Strahlungseigenschaften von Probe und Referenz durch Verfärbungen der Probe bei hohen Temperaturen vergleichbar bleiben [73]. Gerätebedingte Einflüsse auf das Wärmestromsignal wurden berücksichtigt, indem nach jeder Probenmessung eine Basislinie mit zwei Referenzproben gemessen wurde. Weitere Details zur Versuchsdurchführung sind bei [73–76] angegeben. Die anschließende Basislinienkorrektur und weitere Schritte der Datenauswertung erfolgten mit der Analysesoftware ORIGINPRO 2018G (v9.5.0.193).

Auswertung

Abbildung 17 zeigt die Datenauswertung und Mittelwertbildung von DSC-Messungen, wie sie in gleicher Art und Weise für alle Messungen angewandt wurden. Zur Bereinigung des gerätespezifischen Fehlers wurde zunächst für jede Messung aus dem

Tabelle 5: Verwendete DSC-Geräte mit Scanratenbereich, Probendimensionen und Anzahl der durchgeführten Versuche je Scanrate.

DSC-Gerät Hersteller/Typ	Scanrate \dot{T} in K/s	Probendimension (Masse)	Anzahl Versuche je Scanrate
Setaram / C600	0,001	\varnothing 13,8 mm x 60,5 mm (\approx 24.000 mg)	2
Setaram / Sensys oder 121 DSC	(0,003) 0,01 ... 0,1	\varnothing 6 mm x 21,65 mm (\approx 1.700 mg)	6 (Al Mn _{0,5} Mg _{0,5})/ 2 (Al Mn _{0,5})
PerkinElmer / DSC 8500	0,3 ... 2	\varnothing 6,4 mm x 1 mm (\approx 72 mg)	6

Wärmestromsignal von Probemessung und Basislinie die Differenz $\Delta\dot{Q}$ gebildet (siehe Abbildung 17A). Durch das Teilen der Wärmestromdifferenz $\Delta\dot{Q}$ mit der Probenmasse m und der Scanrate bzw. Erwärmgeschwindigkeit \dot{T} kann die spezifische Exzesswärmekapazität $ex. c_p$ berechnet werden [73]:

$$ex. c_p = \frac{\Delta\dot{Q}}{m\dot{T}} \quad (2)$$

Abbildung 17B zeigt die berechneten $ex. c_p$ von sechs Einzelmessungen mit jeweils einer neuen Probe. Trotz sorgfältiger Durchführung der DSC-Versuche und Basislinienkorrektur ist es möglich, dass innerhalb einer Messserie (gleicher Werkstoff, selbe Scanrate \dot{T}) die Ergebnisse eine gewisse Streuung aufweisen. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

1. das Rauschen des Messsignals;
2. kleine Änderungen der Versuchsparameter/Umgebungsbedingungen, durch
 - a. Änderung der Probenposition in der Messzelle (und Ofendeckelposition des PerkinElmer 8500 DSC [77])
 - b. Änderungen am und um das Messgerät (z. B. durch Vereisung, Änderung des Raumklimas, der Kühler Temperatur)
 - c. unterschiedliche Probenmassen und
3. Inhomogenität des Werkstoffs (z. B. Makroseigerungen). Da es sich beim Versuchsmaterial um nicht homogenisiertes Gussmaterial handelt, treten eventuell lokale Unterschiede der Elementkonzentrationen auf. Diese Seigerungen können so zu Unterschieden sowohl der absoluten Wärmekapazität C_p als auch in der Intensität der Reaktionen führen

Unter der Annahme, dass diese Einflussfaktoren eine stochastische Streuung der Ergebnisse um einen „wahren“ Wert verursachen, können diese durch eine hinreichend große Anzahl an Versuchen weitgehend kompensiert werden. Daher wird aus mehreren Einzelmessungen anschließend der Mittelwert berechnet. Die Spannweite ($ex. c_{p,max}$ - $ex. c_{p,min}$) bzw. Standardabweichung (bei mindestens sechs Messungen) wird als graue Fläche um die Mittelwert dargestellt (siehe Abbildung 17C).

In Abbildung 17B ist zu erkennen, dass der Mittelwert der ex. c_p Kurven zu Beginn der Messung ($T < 50\text{ °C}$) im negativen Bereich liegt. Es ist anzunehmen, dass bei diesen geringen Temperaturen noch keine Reaktionen stattfinden. Die Differenz folgt vermutlich überwiegend aus den unterschiedlichen Wärmekapazitäten zwischen der Legierung und der Reinaluminium Referenz [78] und wird durch eine vertikale Verschiebung der Kurve bis auf das Nullniveau ausgeglichen (vgl. Abbildung 17B und C).

In Abbildung 17 wird durch jeweils eine horizontale gestrichelte Linie innerhalb des DSC-Diagramms das Nullniveau der DSC-Messung markiert. Ein Verlauf der DSC-Kurve oberhalb dieser Linie (positives ex. c_p) bedeutet, dass endotherme (Auflösungs-) Reaktionen dominieren. Demensprechend bedeutet ein Verlauf der DSC-Kurve

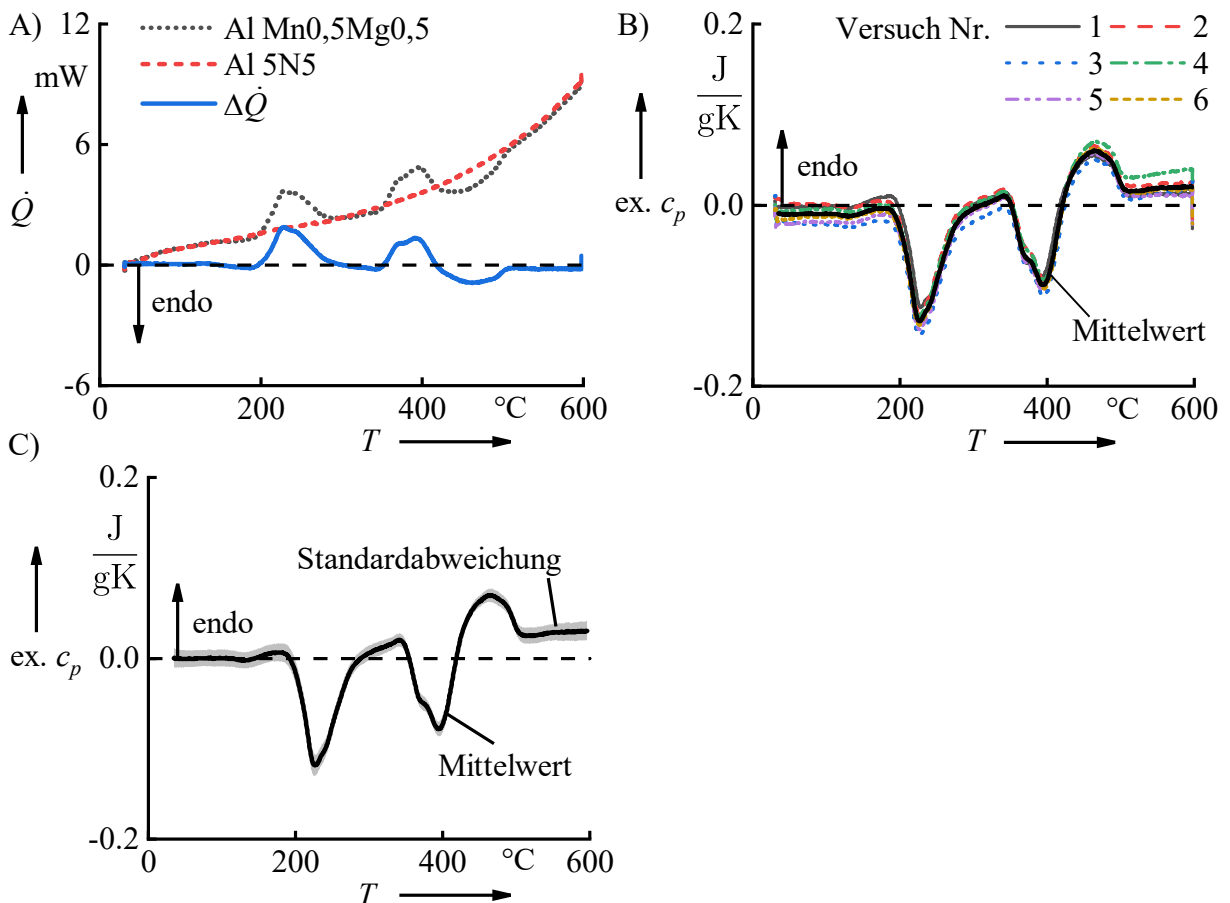


Abbildung 17: Datenauswertung anhand einer in-situ DSC-Messung von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} (Gusszustand) und der Referenz Al 5N5, während des Erwärmens mit 0,01 K/s. Die Datenauswertung besteht aus **A)** der Berechnung der Kurve $\Delta \dot{Q}$ durch Subtraktion der Wärmestromsignale von Probe und Referenz; **B)** der Berechnung der spezifische Exzesswärmekapazitätsdifferenz $ex. c_p$ durch Division von $\Delta \dot{Q}$ durch Scanrate \dot{T} und Probenmasse m (hier werden Ergebnisse von 6 Einzelmessungen gezeigt); und **C)** der Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Einzelmessungen, sowie der vertikalen Verschiebung des Mittelwertes auf das Nullniveau (gestrichelte Nulllinie).

unterhalb dieser Linie (negatives ex. cp), dass exotherme (Ausscheidungs-) Reaktionen dominieren [79]. Für die Interpretation der DSC-Ergebnisse ist wichtig, dass das DSC-Messsignal immer das Summensignal aller stattfindenden Reaktion darstellt. Das heißt, dass ein Peak der DSC-Kurve nicht unbedingt das Maximum einer bestimmten mikrostrukturellen Änderung z. B. Ausscheidung einer bestimmten Phase aufzeigt [75]. Möglicherweise wird das Maximum der Ausscheidungsreaktion durch eine Auflösungsreaktion überlagert und erscheint deshalb weniger stark ausgeprägt.

3.4 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Wirbelstromprüfung

Die Wirbelstromprüfung ist ein zerstörungsfreies Prüfverfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ , bei dessen Durchführung in dieser Arbeit die Norm DIN EN 2004-1 angewendet wurde. Alle Abweichungen von der Norm sind angegeben.

Zur Prüfung wurde ein Wirbelstrommessgerät SIGMASCOPE SMP1A der Firma FISCHER genutzt. Die absolute Auflösung des Messgeräts beträgt 0,01 MS/m mit einer relativen Messunsicherheit von $\pm 1 \%$ (Herstellerangaben). Für alle Messungen wurde eine Sonde $\varnothing 14$ mm mit einer Testfrequenz von 60 kHz verwendet. Die Justierung des Messgerätes erfolgte zu Beginn jeder Messserie mit Hilfe von Vergleichsproben aus Aluminium (34,04 MS/m) und Kupfer (58,35 MS/m). Die Proben für die Wirbelstrommessung wurden mit den Maßen $\varnothing 15$ mm x 2mm gefertigt. Entgegen der Norm ist der Tastkopf somit näher als 8 mm vom Rand entfernt. Der sich daraus ergebende systematischer Messfehler wurde in Vorversuchen ermittelt und beträgt etwa $+ 5 \%$. Die Messung einer Probe wurde jeweils sechsmal wiederholt. Anschließend wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet, welche jedoch in allen Fällen geringer war als die relative Messunsicherheit des Messgeräts.

3.5 Härteprüfung

Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe zu untersuchen, wurden Härteprüfungen nach VICKERS durchgeführt. Hierfür wurde ein Härteprüfer WOLPERT DIATRONIC 2 RC verwendet. Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 6507-1 mit einer Prüfkraft von 98,067 N (HV10). Die Härteprüfung wurde an jeder Probe mindestens sechsmal anhand von gleichmäßig verteilten Härteindrücken wiederholt. Anschließend wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

3.6 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser Flash Analyse

3.6.1 Versuchsbeschreibung

Die Laser Flash Analyse (LFA) ist ein berührungsloses Messverfahren mit dessen Hilfe die Temperaturleitfähigkeit α in Abhängigkeit von der Temperatur T bestimmt werden kann. Die LFA wurde erstmals von PARKER et al. (1961) [80] beschrieben und wurde über die Jahre als gängigen Methode zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit bzw. Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern, Pulvern und auch Flüssigkeiten weiterentwickelt [81].

Abbildung 18 zeigt den schematischen Aufbau eines modernen LFA-Messsystems. Die zu untersuchende Probe⁵ befindet sich in einem Schutzrohr aus feuerfester Keramik, die mit Heizelementen umgeben ist. Durch ein probennahes Thermoelement wird die Temperatur der Probe kontrolliert. Eine Lichtquelle erzeugt einen kurzen Lichtpuls, welcher auf eine der Stirnflächen der Probe gelenkt wird. Durch den Energieeintrag wird die Oberfläche der Probe erwärmt. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient zwischen den beiden Stirnflächen der Probe. In axialer Richtung zur Lichtquelle ist ein Infrarot-(IR-) Detektor angeordnet. Der Temperaturgradient in der Probe führt zu einer zeitabhängigen Erwärmung der dem IR-Detektor zugewandten Probenfläche. Diese Erwärmung wird vom IR-Detektor erfasst und zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit verwendet (siehe Kapitel 3.6.2).

Die Prüfung zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels LFA ist für verschiedene Werkstoffe in den jeweiligen Normen ASTM E 1461, ASTM E 2585, DIN EN 821-2, DIN 30905, ISO 22007-4, ISO 18755 und ISO 13826 festgelegt. Sie sind die Basis der Herstellerrichtlinien, welche die Grundlage für die hier beschriebene Durchführung darstellt. Für die in-situ LFA-Messungen kam das Messsystem LFA 467 HT HYPERFLASH der Firma NETZSCH GERÄTEBAU GMBH (infolge NETZSCH genannt) zum Einsatz. Das verwendete System ist mit einer Xenonblitzlampe (Lichtquelle), einem LN₂-gekühltem InSb-Infrarot(IR)-Detektor und vier in Reihe geschalteten mit Platindraht umwickelten Aluminiumoxid-Öfen ausgestattet. Da jedoch nur einer der vier

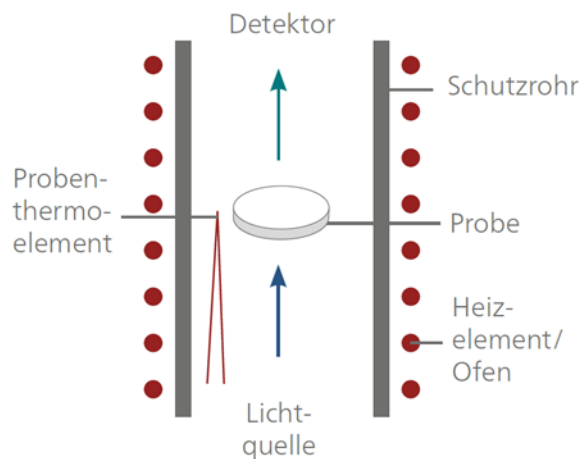
⁵ typischerweise flache, zylindrische / quadratische Proben, bei pulverförmigen oder flüssigen Proben in einem speziellen Probenhalter

Tabelle 6: Technische Parameter der LFA 467 HT HyperFlash (Angaben NETZSCH).

Temperaturbereich	Raumtemperatur bis 1250 °C (Ofentemperatur 1500 °C)
Atmosphäre	inert, oxidierend, statisch, dynamisch Vakuum 10 ⁻⁴ mbar
Heizrate	50 K/min
Xenon-Blitzlampe	Pulsenergie bis 10 J/Puls Pulsbreite: 20 µs ... 1200 µs
Messzeit (Datenerfassung)	1 ms ... 120 s
Messbereich Temperaturleitfähigkeit α	0,01 mm ² /s ... 1000 mm ² /s
Messbereich Wärmeleitfähigkeit λ	0,1 W/(m K) ... 2000 W/(m K)
Probengeometrie	runde und quadratische Proben Ø 10 mm, Ø 12,7 mm, □ 10 mm

Öfen aktiv geregelt wird, kam nur ein Ofen zum Einsatz. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt durch ein Thermoelement (Typ S), das sich außerhalb des Ofenraumes unmittelbar hinter dem Schutzrohr auf Höhe der Probe befindet.

Die Herstellerangaben der wichtigsten technischen Parameter sind in Tabelle 6 angegeben. Im klassischen Anwendungsfall wird das Messsystem für die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit im isothermen Betrieb verwendet. Für diese Betriebsart stand die Software NETZSCH LFA-MESSUNG (Version 7.1.0) zur Verfügung. Um auch während des Erwärmens bzw. Abkühlens Messwerte zu erhalten und um somit in-situ Veränderungen der thermischen Leitfähigkeit bestimmen zu können, wurde für diese Arbeit

**Abbildung 18:** Funktionsweise und Aufbau einer Laser Flash Analyse Einheit. [82]

eine Softwareerweiterung eingesetzt. Diese zeichnet sich durch einen höheren Funktionsumfang aus und ermöglicht unter anderem auch, höhere Erwärm- und Abkühlgeschwindigkeiten zu realisieren. Da jedoch Auswirkungen auf die Hardware nur schwer abzuschätzen sind, wurden die Raten zum Schutz des Gerätes auf 60 K/min (1 K/s) beschränkt.

Die LFA-Proben wurden entsprechend den Herstellervorgaben für den Probenhalter mit den Maßen $\varnothing 12,6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ gefertigt. Wie in Gleichung (3) zu sehen ist, geht die Probendicke bei der Berechnung von α in zweiter Potenz ein und muss daher vor den Versuchen sorgfältig bestimmt werden. Mittels einer Mikrometerschraube ($\pm 2 \text{ }\mu\text{m}$) wurde dazu an mindestens 6 Stellen über dem gesamten Querschnitt die Probendicke gemessen und der Mittelwert errechnet. Es wurden nur Proben verwendet, deren Dicke über den Querschnitt um weniger als $20 \text{ }\mu\text{m}$ vom Mittelwert abweichen. Die Vorder- und Rückseiten der Aluminiumproben wurden im Anschluss durch kurze Stöße aus einer Sprühdose mit einer dünnen Schicht aus Graphitleitlack versehen (siehe Abbildung 19). Das ist erforderlich, damit der Lichtimpuls der LFA möglichst gut absorbiert wird und der IR-Detektor den Temperaturanstieg erfassen kann. Der Probenhalter besteht aus einem Probenaufnehmer mit drei schmalen Auflageflächen und einem Gegenhalter. Diese Bestandteile sind aus drucklos gesintertem Siliciumcarbid (SSiC) gefertigt.

Die Messung erfolgte unter einer Ar-Schutzatmosphäre, um eine Reaktion der Graphitschicht mit dem Luftsauerstoff zu verhindern. Dazu wurde mit der integrierten Vakuumpumpe zunächst die Messzelle evakuiert und anschließend mit Ar geflutet. Während der Messung wurde die Messzelle mit einem kontinuierlichen Ar-Gasstrom von 20 ml/min

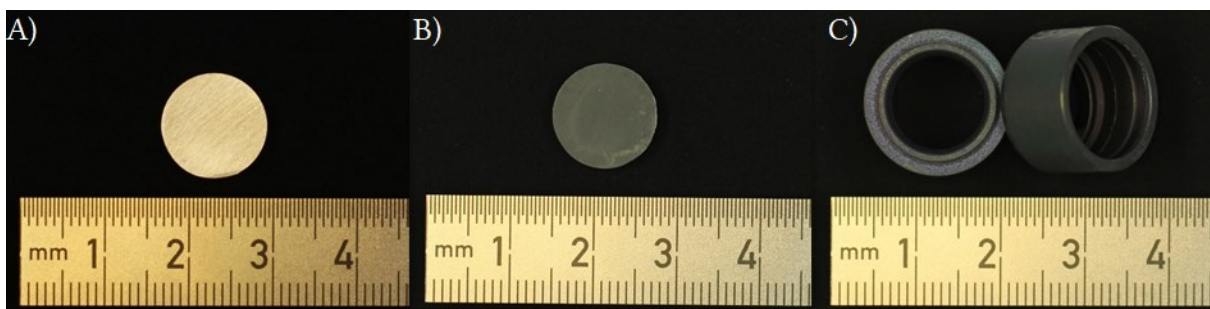


Abbildung 19: Aluminium LFA-Probe (A: blank, B: mit Graphitschicht) und C) Probenhalter.

gespült. Die Temperaturregulierung der messrelevanten Gerätekomponenten erfolgte durch eine externe Flüssigkeitskühlung. Um die Bildung von Kondenswasser an den Gerätekomponenten auch bei erhöhter Raumtemperatur zu vermeiden, wurde die Kühlertemperatur auf 30 °C festgelegt.

3.6.2 Signalerfassung und -auswertung

Die Abbildung 20 zeigt die Pulsspannung der Xenonblitzlampe und die entsprechende Detektorspannung der LFA bei der Messung einer Reinaluminium-Probe (Al 5N5) bei einer Temperatur von 400 °C. Die Auswertung der Detektordaten wird anhand eines Kurvenfits vorgenommen. Bei einer sehr gut leitenden, dünnen Probe können Verluste durch den Rand der Probe vernachlässigt werden. Um den Rechenaufwand zu verringern, erfolgte daher das Fitten nach dem Modell von COWAN, welches lediglich

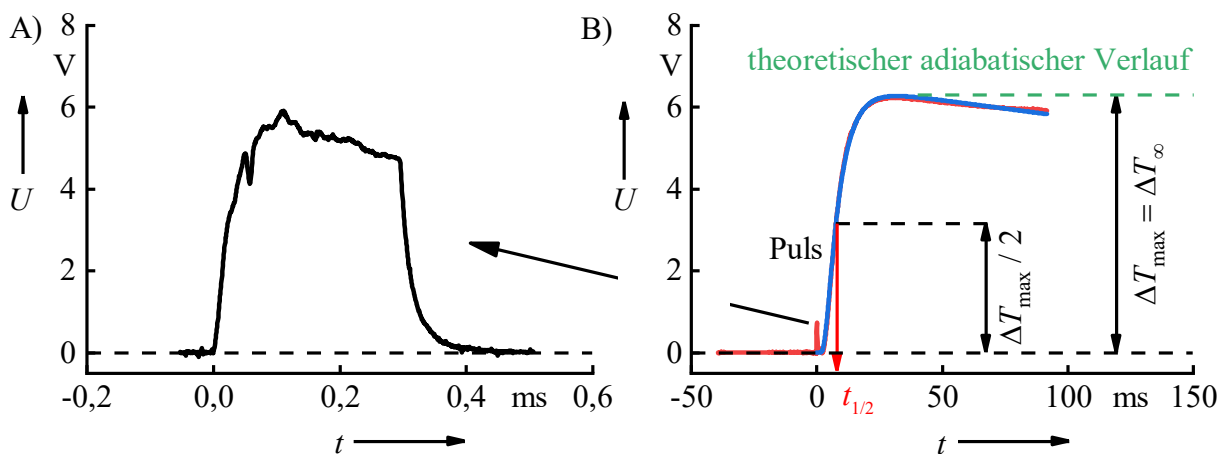


Abbildung 20: A) Pulsspannung U der Xenonblitzlampe und B) Detektorspannung U beim Schuss auf eine Reinaluminium-Probe (400 °C). Messsignal (rot) und Cowan-Fit (blau) sind bereits durch einen Geradeausgleich angepasst.

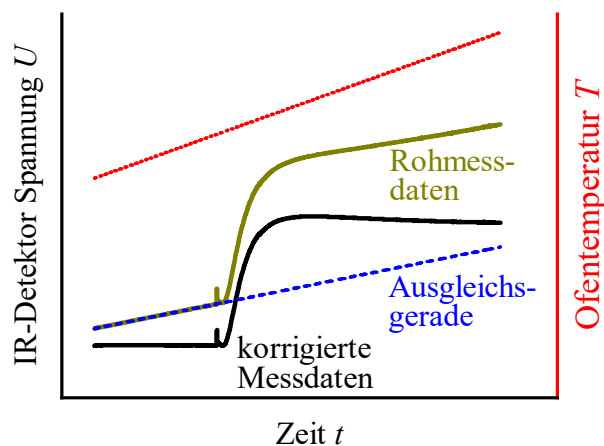


Abbildung 21: Schematischer Geradenausgleich der Rohmessdaten zur Kompensation der Erwärmung durch die Ofentemperatur.

die Strahlungsverluste an zwei Oberflächen (d. h. an den Deckflächen der zylindrischen Probe) berücksichtigt [83]. Dieser Fit setzt jedoch voraus, dass ΔT ausschließlich durch einen kurzen Energieimpuls ($\Delta t \ll t$) verursacht wird, d. h. die Probe sich ansonsten in einem isothermen Zustand befindet. Da jedoch die Versuche in-situ während des Erwärmens und somit nicht isotherm erfolgten, wurde das Messsignal vor dem Fit durch einen Geradenausgleich angepasst (siehe Abbildung 21). Das bedeutet, dass für die Durchführung von in-situ Messungen nur lineare t - T -Verläufe zulässig sind.

Aus dem durch Geradenausgleich angepassten und gefitteten Messsignal kann anschließend die Temperaturleitfähigkeit α nach [84] wie folgt berechnet werden:

$$\alpha \approx 0,139 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

Dabei ist die Halbzeit $t_{1/2}$ die Zeit, die benötigt wird, um die Hälfte der maximalen Temperaturänderung ΔT_{\max} zu erreichen. $t_{1/2}$ kann, wie in Abbildung 20B gezeigt, aus der gefitteten Detektorantwort bestimmt werden. Der Geradenausgleich, der Fit und die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit wurden mit der Standardauswertungssoftware NETZSCH LFA-ANALYSIS (Version 7.10) durchgeführt. Abbildung 27A zeigt die auf diese Weise experimentell ermittelten Temperaturleitfähigkeitsmessdaten von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} (Gusszustand) und von Al 5N5 in-situ beim Erwärmen mit 0,01 K/s. Weitere Anpassungen und Berechnungen wurden mit der Analysesoftware ORIGINPRO 2018G durchgeführt.

3.6.3 Herausforderungen bei kontinuierlichen Erwärmversuchen mittels

Laser Flash Analyse

Minimaler Schussabstand

Eine Beschränkung hinsichtlich der Anzahl an Messpunkten in einem bestimmten Zeitintervall ist durch den minimalen Schussabstand t_s gegeben. Dieser beträgt für die verwendeten Schussparameter etwa 40 s und wird durch eine Abfolge notwendiger Schritte bis zur Schussauslösung verursacht:

- Laden des Blitzlampenkondensators
- Überprüfung der Spannungsstabilität
- Laden des Simmerkondensators
- Simmern⁶ der Blitzlampe und Schussauslösen
- Aufnahme und Verarbeitung der Daten.

Der Einfluss des minimalen Schussabstands wirkt sich insbesondere auf Versuche mit Erwärmgeschwindigkeit von $> 0,1$ K/s aus. Bei kontinuierlicher Erwärmung mit 1 K/s werden beispielsweise, aufgrund des Schussabstands, die Schüsse in Temperaturschritten ΔT von etwa 40 K ausgelöst (siehe Abbildung 22A). Dadurch entsteht ein erheblicher Informationsverlust, der zu Fehlinterpretationen führen kann und die Analyse und Bearbeitung (z. B. Ableitung) der Daten erschwert bzw. unmöglich macht.

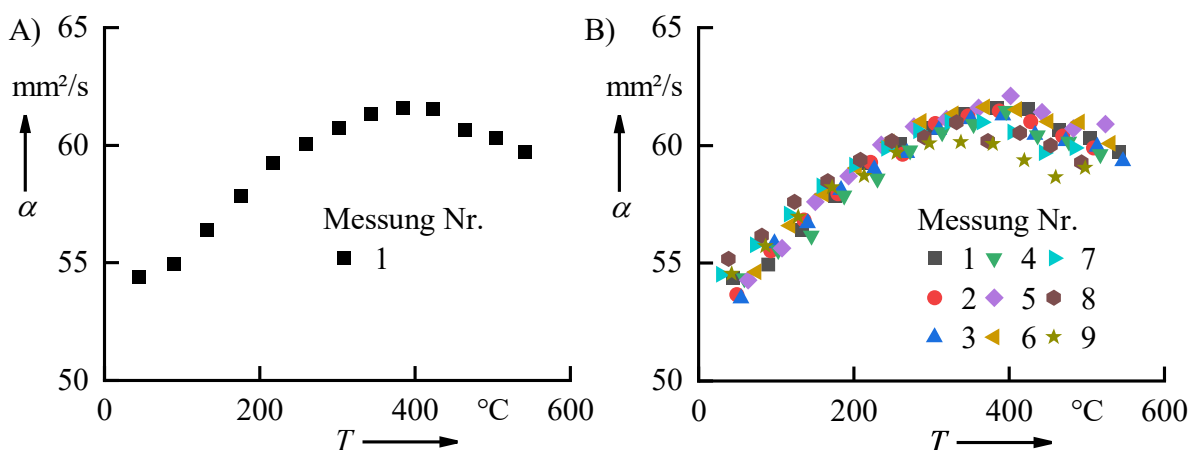


Abbildung 22: In-situ Messung der Temperaturleitfähigkeit von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} während des Erwärmens aus dem Gusszustand mit 1 K/s. A) Eine Einzelmessung und B) neun Einzelmessungen mit jeweils um 5 K verschobenen Starttemperaturen.

⁶ Simmern bezeichnet das Durchfließen der Blitzlampe mit einem geringen Strom unmittelbar vor Entladung des Blitzlampenkondensators. Dies dient der Verlängerung der Blitzlampenlebensdauer und der Stabilisierung der Pulsenergie.

Für eine ausreichende Auflösung wird deshalb eine Schussdichte von einem Schuss mindestens alle 5 K angestrebt. Dies wurde durch eine bis zu neunfachen Wiederholung des Versuchs mit Einsatz jeweils einer neuen Probe und Verschiebung der Starttemperatur um jeweils 5 K realisiert (siehe Abbildung 22B).

Temperaturkontrolle

Während der Ausführung von Messungen zeichnet das Messsystem sowohl die Proben Temperaturen als auch die Ofentemperaturen auf. Die Proben temperatur wird anhand des Messwerts des probennahen Thermoelements (Ofentemperatur) durch eine geräteinterne Kalibrierfunktion berechnet. Die aktive Regelung der Temperatur erfolgt in der verwendeten Softwareerweiterung – im Gegensatz zur Standardsoftware – ausschließlich über die Ofentemperatur. Wie in Abbildung 23A dargestellt, entsteht dadurch in Abhängigkeit von der Ofentemperatur eine immer größer werdende Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Ofen. Daraus ergeben sich zwei Herausforderungen, die bei der Programmierung der Versuche beachtet werden müssen. Zum einen musste die programmierte Ofentemperatur T_{Ofen} nach Gleichung (4) angepasst werden, um bei der Messung die gewünschte Proben temperatur T_{Probe} zu erreichen. Soll beispielsweise die Temperatur der Probe 500 °C (T_{Probe}) betragen, so wurde eine Temperatur von 538 °C (T_{Ofen}) programmiert.

$$T_{\text{Ofen}} = 1,040 \cdot 10^{-4} T_{\text{Probe}}^2 + 1,026 T_{\text{Probe}} - 0,881 \text{ °C} \quad (4)$$

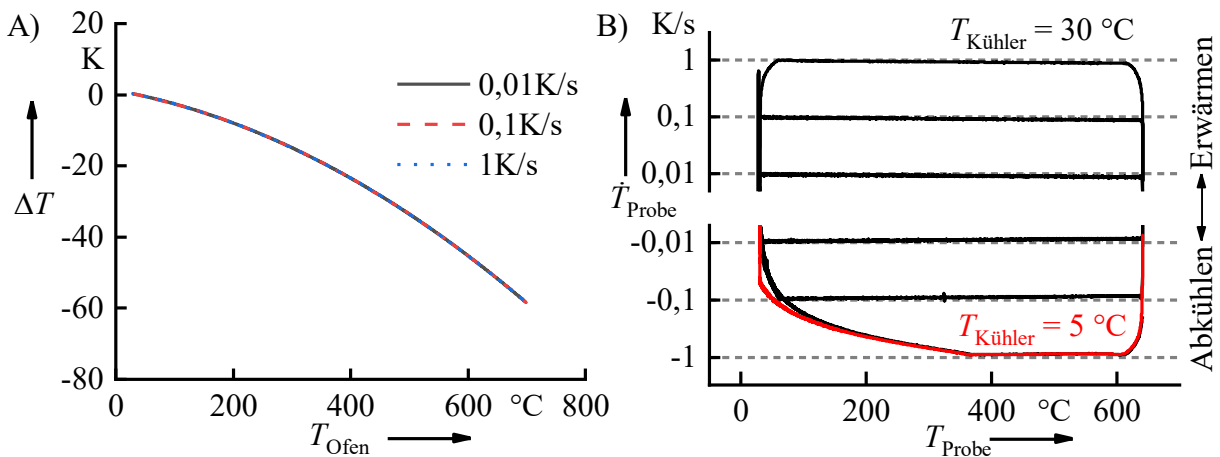


Abbildung 23: Temperaturkontrolle bei der Verwendung der Softwareerweiterung **A)** Temperaturdifferenz ΔT zwischen Proben temperatur und Ofentemperatur bei verschiedenen Erwärmegeschwindigkeiten, **B)** Stabilität und Leistung verschiedener Erwärm- und Abkühlgeschwindigkeiten.

Zum anderen nimmt die resultierende Erwärm- bzw. Abkühlgeschwindigkeit der Probe mit zunehmender Temperatur ab. Auch diese musste deshalb bei der Programmierung der Versuche entsprechend Gleichung (5) angeglichen werden.

$$\dot{T}_{Ofen} = 1,1 \cdot \dot{T}_{Probe} \quad (5)$$

Stabilität und Leistung der Öfen der LFA467 HT für verschiedenen Erwärm- und Abkühlraten sind in Abbildung 23B dargestellt. Beim Erwärmen von Raumtemperatur bis 700 °C (Ofentemperatur) zeigt sich eine hohe Stabilität der untersuchten Erwärmgeschwindigkeit. Für Abkühlvorgänge, die schneller als -0,01 K/s ablaufen, reicht die Leistung jedoch nicht aus, um das Messsystem linear auf Raumtemperatur zu kühlen. Eine Verringerung der Temperatur des externen Kühlers von 30 °C auf 5 °C bewirkt nur eine geringe Beschleunigung des Abkühlvorgangs.

Temperaturkalibrierung

Wie im Vorfeld erläutert, wird die LFA im klassischen Anwendungsfall im isothermen Zustand des Messsystems eingesetzt. Zu Beginn einer Messung bzw. vor Auslösen eines Schusses wird – bei Messungen in der Standardsoftware – ein Gleichgewichtskriterium abgefragt, das eine Temperaturänderung nur in engen Grenzen von 0,5 K/30 s (Grundeinstellung) erlaubt. Die vom Hersteller eingestellte Kalibrierfunktion zur Bestimmung der Proben temperatur ist auf diesen Zustand abgestimmt.

Das Thermoelement zur Messung der Ofentemperatur befindet sich nicht im unmittelbaren Kontakt mit der Probe (siehe Abbildung 18). Insbesondere bei schnellen Temperaturänderungen bewirken der Abstand zwischen Thermoelement und Probe, aber auch die Wärmekapazität und -leitfähigkeit der Probe ein verzögertes Erwärmen des Probenkörpers („thermal lag“). Das heißt, die durch das Gerät gemessene Temperatur entspricht nicht unbedingt der tatsächlichen Proben temperatur. Dies macht eine von der Erwärmgeschwindigkeit abhängige Temperaturkorrektur notwendig.

BLUMM et al. schlagen für eine isotherme Kalibrierung die Messung der Curie-Umwandlungstemperatur vor [85]. Jedoch werden dort keine Angaben zur Anwendbarkeit bei unterschiedlichen Erwärmgeschwindigkeiten gegeben. In Anlehnung zur Temperaturkalibrierung von DSC-Geräten [86] wurde hier deshalb die Kalibrierung

durch das Schmelzen von Substanzen mit bekannter Schmelztemperatur eingeführt. Die Schmelztemperatur ist unabhängig von der Heizrate [87]. Beim Auslösen eines Lichtblitzes nahe der Schmelztemperatur wird die Energie des Lichtimpulses ganz oder teilweise für die Schmelzenthalpie benötigt. Dabei bleibt die Temperatur der Probe konstant oder ändert sich nur geringfügig, was in der Änderung des charakteristischen Detektorsignals der LFA sichtbar wird.

Für die Temperaturkalibrierung wurde eine spezielle LFA-Kalibrierprobe entwickelt (siehe Abbildung 24). Diese bestand aus einer Standard LFA-Probe \varnothing 12,6 mm x 2 mm aus Al 5N5 mit einer axialen Senkbohrung \varnothing 8 mm x 0,5 mm und einem Deckel aus Al 5N5 \varnothing 12,6 mm x 0,6 mm. Die Senkbohrung wurde mit feinen Indium-Spänen gefüllt und durch loses Auflegen des Deckels verschlossen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Deckel vollflächig die Probe berührt und dadurch ein gleichmäßiger Wärmeaustausch durch Wärmeleitung ermöglicht wird. Die Oberseite des Deckels und die Unterseite der präparierten LFA-Probe wurden anschließend mit einer dünnen Graphitschicht überzogen. Als Probenhalter kam ein Standardprobenhalter mit Gegenhalter zum Einsatz.

Die anschließende Kalibriermessung der Probe mit der LFA erfolgte von einigen Kelvin unterhalb bis einigen Kelvin oberhalb der Schmelztemperatur von Indium. Das binäre Phasendiagramm Al-In zeigt keine Reaktionen im relevanten Temperaturbereich bis 165 °C [88]. Dabei wurden Erwärmgeschwindigkeiten \dot{T} von 0,003 bis 0,1 K/s untersucht. Die daraus resultierenden Messkurven der relativen Detektorspannung $U_{\text{peak}} / U_{\text{max}}$ werden in Abbildung 25A gezeigt. U_{max} ist die obere Grenzspannung des IR-Detektors und U_{peak} die durch den Lichtimpuls hervorgerufene höchste Spannung. Das Verhältnis $U_{\text{peak}} / U_{\text{max}}$ geht gegen Null, wenn keine Peak-Spannung auftritt, also sämtliche Energie für das Schmelzen von In benötigt wird. Aus den Messungen ergeben sich Kurven, die den charakteristischen Schmelzpeak von Indium zeigen. Gut zu erkennen ist, dass sich die Peaklage mit steigender Erwärmgeschwindigkeit \dot{T} durch den „thermal lag“ zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Auswertung der Kurven erfolgte anhand der Onset-Temperaturen T_{Onset} der Schmelzpeaks. Diese wurde mittels Tangentenverfahren bestimmt.

Alle so bestimmten T_{Onset} sind über der Erwärmgeschwindigkeit \dot{T} in Abbildung 25B dargestellt. Für die kleinste Rate von $\dot{T} = 0,003 \text{ K/s}$ beträgt $T_{\text{Onset}} = 153,8 \text{ °C}$, mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit steigt T_{Onset} auf $157,8 \text{ °C}$ an. Der Anstieg von T_{Onset} kann durch einen linearen Fit ermittelt werden und macht etwa $40,5 \text{ s}$ aus. Das bedeutet, dass der thermal lag für $\dot{T} = 1 \text{ K/s}$ etwa $40,5 \text{ K}$ beträgt. Der Schnittpunkt des linearen Fit mit der y-Achse ist die Schmelztemperatur für den Gleichgewichtszustand $\dot{T} = 0 \text{ K/s}$ und nimmt einen Wert von $153,8 \text{ °C}$ an. Die als Standard festgelegte Schmelztemperatur von Indium wird bei [89] mit $156,5985 \text{ °C}$ ($429,7485 \text{ K}$) angegeben, woraus sich eine von \dot{T} unabhängige Temperaturdifferenz ΔT von $\approx 2,8 \text{ K}$ ergibt. Alle Temperaturen der LFA-Messungen wurden mit einer entsprechenden Ausgleichsfunktion korrigiert.

Für die Überprüfung der Temperaturkalibrierung wurden Temperaturleitfähigkeitsmessungen von Reinaluminium (Al 5N5) vor und nach der Temperaturkalibrierung in Abhängigkeit von der Erwärmgeschwindigkeit \dot{T} miteinander verglichen. Abbildung 26 zeigt die Leitfähigkeitsdifferenz $\Delta\alpha$, die aus der Temperaturleitfähigkeit α von Al 5N5

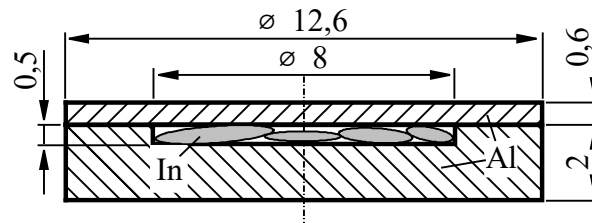


Abbildung 24: LFA-Kalibrierprobe aus Aluminium gefüllt mit Indium-Spänen.

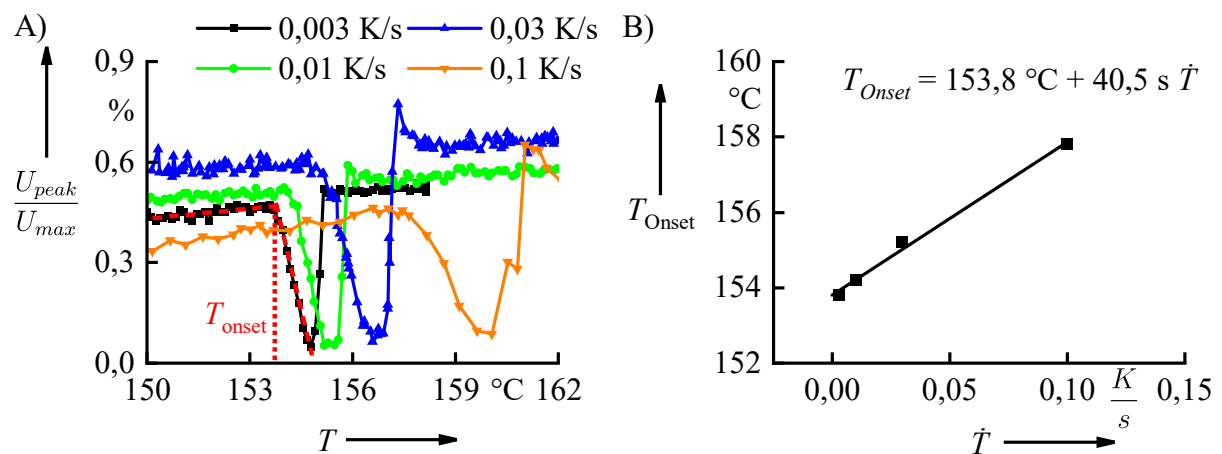


Abbildung 25: A) relative Detektorspannung $U_{\text{peak}}/U_{\text{max}}$ und B) Onsettemperatur T_{Onset} beim In-Schmelzversuch mit unterschiedlichen Heizraten \dot{T} .

beim kontinuierlichen Erwärmen mit unterschiedlichen Erwärmgeschwindigkeiten \dot{T} und mit $\dot{T} = 0,01 \text{ K/s}$ ($\Delta\alpha = \alpha_{\dot{T}} - \alpha_{0,01 \text{ K/s}}$) gebildet wird. Die Erwärmgeschwindigkeit $0,01 \text{ K/s}$ wurde gewählt, da diese relativ nahe am Gleichgewichtszustand liegt und dort vermutlich kein thermal lag auftritt. Außerdem ergaben die Ergebnisse einer Vielzahl von Versuchen eine sichere Datenlage. Die Ergebnisse vor der Temperaturkorrektur sind in Abbildung 26A dargestellt: Mit steigendem \dot{T} nimmt auch die Temperaturleitfähigkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ bis etwa $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 1 K/s zu. Durch die Temperaturkalibrierung, Abbildung 26B, wurde die Differenz zwischen $\alpha_{1 \text{ K/s}}$ und $\alpha_{0,01 \text{ K/s}}$ auf $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ reduziert.

3.6.4 Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit in elektrische Leitfähigkeit

Für die weitere Auswertung wurde eine Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit in die elektrische Leitfähigkeit notwendig. Dafür sprechen zwei Gründe: Erstens ist die elektrische Leitfähigkeit der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} von besonderem Interesse, da sie für den Einsatz in elektrischen Verbindungen verwendet werden soll. Zweitens wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Homogenisierung in Al-Mn-Si(-Mg)-Legierungen in mehreren bereits veröffentlichten ex-situ Untersuchungen beschrieben [8, 38, 47, 90–93], wodurch eine bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur möglich wird. Publikationen, in denen der Einfluss der Homogenisierung auf die Temperaturleitfähigkeit beschrieben wird, sind gegenwärtig nicht bekannt.

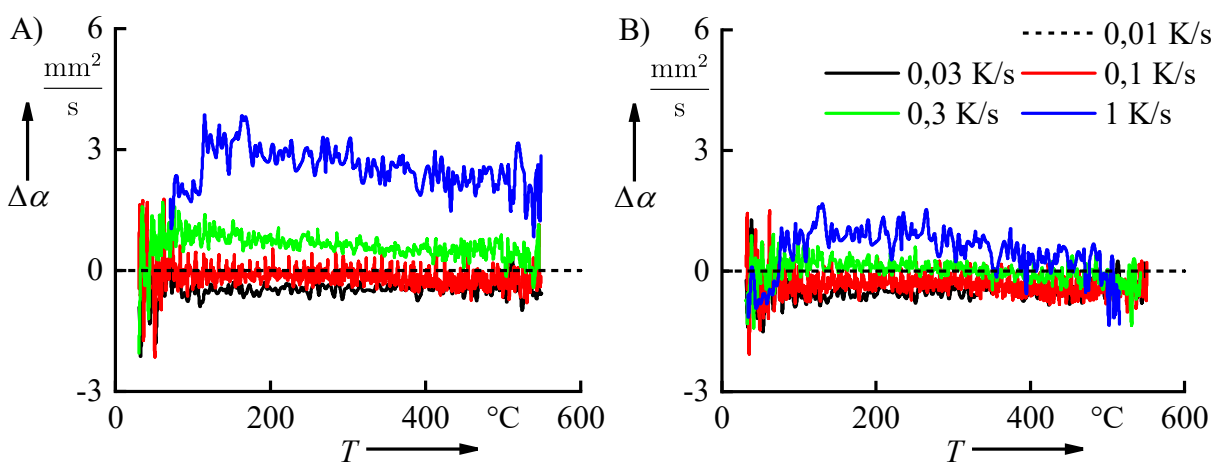


Abbildung 26: Differenz der Temperaturleitfähigkeit $\Delta\alpha$ von Al₅N₅ zwischen Erwärmen mit verschiedenen Heizraten \dot{T} und $0,01 \text{ K/s}$ **A)** vor der Temperaturkorrektur und **B)** danach.

Der enge Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit λ in Metallen, wurde erstmals 1853 durch WIEDEMANN und FRANZ beschrieben [94]. Nach dem Wiedemann-Franzschen Gesetz ist das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit λ und der elektrischen Leitfähigkeit σ proportional zur Temperatur T (in K) [95]. Die Proportionalitätskonstante wird als Lorenz-Zahl L bezeichnet und beträgt etwa zwischen $1,65$ und $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}$ [96].

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L T \quad (6)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist definiert als:

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (7)$$

Sodass aus (6) und (7) für die elektrische Leitfähigkeit σ folgt:

$$\sigma(T) = \frac{\rho(T) \cdot c_p(T)}{L(T) \cdot T} \alpha(T) \quad (8)$$

Diese Umrechnung birgt das Problem, dass die Dichte $\rho(T)$, die Wärmekapazität $c_p(T)$ sowie die Lorenzzahl $L(T)$ für die Legierung Al Mn0,5Mg0,5 nicht exakt bekannt sind. Daher wurde vereinfachend angenommen, dass sich die Verhältnisse $\rho \cdot c_p / L$ zwischen der Al-Legierung Al Mn0,5Mg0,5 und Reinaluminium Al 5N5 nur geringfügig unterscheiden. Für die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit der untersuchten Legierung $\sigma_{\text{Al Mn0,5Mg0,5}}$ kann daher folgende Verhältnisgleichung aufgestellt werden:

$$\sigma_{\text{Al Mn0,5Mg0,5}}(T) = \frac{\alpha_{\text{Al Mn0,5Mg0,5}}(T)}{\alpha_{\text{Al}}(T)} \sigma_{\text{Al}}(T) \quad (9)$$

α_{Al} und σ_{Al} sind dabei die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten für Al 5N5. Für σ_{Al} wurden Literaturangaben [97, 98] verwendet und durch ein Polynom dritter Ordnung gefittet. Die aus dem Fit resultierende Gleichung (10) gilt für den Temperaturbereich $15^\circ\text{C} < T < 655^\circ\text{C}$.

$$\sigma_{\text{Al}}(T) = (2,42 \cdot 10^{-2} + 1,17 \cdot 10^{-4}T - 2,02 \cdot 10^{-8}T^2 + 5,18 \cdot 10^{-11}T^3)^{-1} \frac{MS}{m} \quad (10)$$

Die Temperaturleitfähigkeit α_{Al} wurde mittels LFA experimentell ermittelt (siehe Abbildung 27A). Die relative Abweichung von 10 Messungen um eine Polynomfitfunktion dritten Grades betrug weniger als 1 %. Gleichung (11) stellt die Fitfunktion durch alle Messungen dar. Sie gilt im untersuchten Temperaturbereich $30\text{ °C} < T < 550\text{ °C}$.

$$\alpha_{Al}(T) = (97,14 - 7,44 \cdot 10^{-2}T + 9,23 \cdot 10^{-5}T^2 - 9,63 \cdot 10^{-8}T^3) \frac{mm^2}{s} \quad (11)$$

Die Temperaturleitfähigkeit der Legierung $\alpha_{Al\ Mn0,5Mg0,5}$ (siehe Abbildung 27A) wurde ebenfalls experimentell bestimmt, sodass anschließend mit (9) die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{Al\ Mn0,5Mg0,5}$ berechnet werden konnte. Abbildung 27B zeigt die so ermittelte elektrische Leitfähigkeit beim Erwärmen von Al Mn0,5Mg0,5 aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s.

Die elektrische Leitfähigkeit der Legierung hängt sowohl von der Temperatur als auch von den Ausscheidungseffekten ab. Im nächsten Schritt muss der temperaturabhängige Term beseitigt werden, um detaillierte Aussagen über die mikrostrukturellen Vorgänge treffen zu können. Das heißt, dass die jeweilige temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der Legierung auf eine Referenztemperatur bezogen werden muss.

Nach der MATTHIESSENSCHEN Regel setzt sich der spezifische elektrische Widerstand ρ_{el} aus der Summe von einzelnen Streuprozessen zusammen, woraus für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , welche der Kehrwert von ρ_{el} ist, folgendes gilt:

$$\frac{1}{\sigma} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i} \quad (12)$$

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, werden diese Streuprozesse durch temperaturbedingte Atomschwingungen und Gitterfehler (z. B. Teilchen, gelöste Legierungselemente, Korngrenzen) verursacht. In Al-Legierungen sind es insbesondere zwei Effekte, die einen besonders hohen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Dies ist erstens die Temperatur, die mit dem Temperaturkoeffizienten a in die Gleichung (13) eingeht. Zweitens ist dies die Konzentration von Legierungselementen im Al-Mischkristall C^{SS} mit einem elementspezifischen Koeffizienten k (bzw. $\Delta\rho$ siehe

Abbildung 11). Alle weiteren Streuungsursachen durch Gitterfehler werden aufgrund des als gering angenommenen Einflusses vernachlässigt und so folgt:

$$\frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma(T_0)} [1 + a(T - T_0)] + \sum_i \frac{1}{k_i C_i^{ss}} \quad (13)$$

Dabei ist $\sigma(T)$ die elektrische Leitfähigkeit zu einer bestimmten Temperatur und T_0 ist die Referenztemperatur (z. B. Raumtemperatur).

Unter der Annahme, dass der temperaturabhängige Term in einer Legierung und in reinem Aluminium gleich groß, der Einfluss der Legierungselemente in reinem Aluminium jedoch nicht vorhanden ist, kann der temperaturabhängigen Term durch Subtraktion von $\sigma_{Al\ Mn0,5Mg0,5}$ und σ_{Al} beseitigt werden. Anschließend kann die Leitfähigkeit durch Addition von $\sigma_{Al}(T_0)$ auf eine gewünschte Temperatur normiert werden:

$$\frac{1}{\sigma_{Al\ Mn0,5(Mg0,5)}(T_0)} = \frac{1}{\sigma_{Al\ Mn0,5(Mg0,5)}(T)} - \frac{1}{\sigma_{Al}(T)} + \frac{1}{\sigma_{Al}(T_0)} \quad (14)$$

Aus (9) und (14) folgt für die elektrische Leitfähigkeit einer Al-Legierung:

$$\sigma_{Al\ Mn0,5Mg0,5}(T_0) = \left[\left(\frac{\alpha_{Al\ Mn0,5Mg0,5}(T)}{\alpha_{Al}(T)} - 1 \right) \frac{1}{\sigma_{Al}(T)} + \frac{1}{\sigma_{Al}(T_0)} \right]^{-1} \quad (15)$$

mit den experimentellen Werten der LFA $\alpha_{Al\ Mn0,5Mg0,5}$ und α_{Al} sowie Literaturwerten für σ_{Al} nach Gleichung (10).

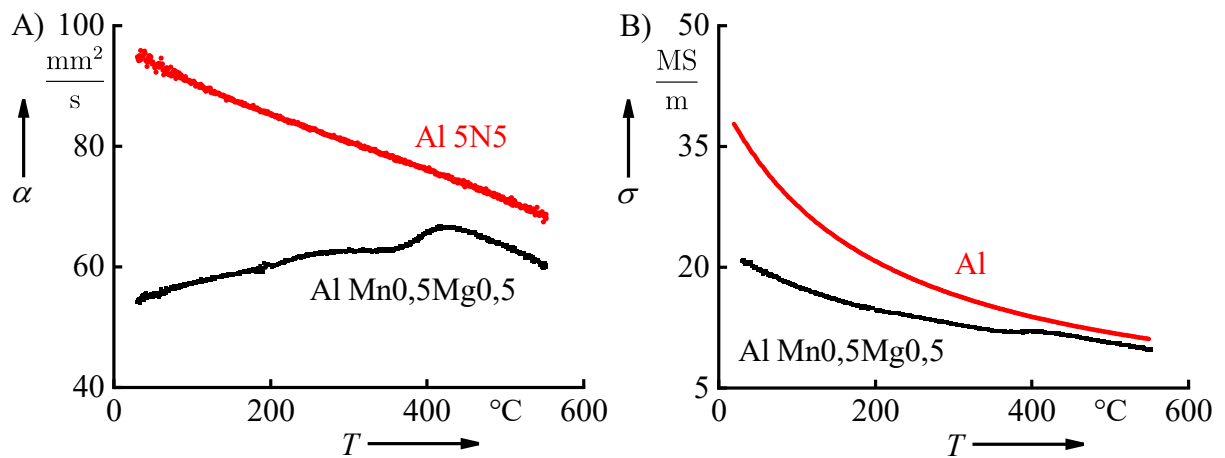


Abbildung 27: A) Experimentell ermittelte Temperaturleitfähigkeiten α von Al Mn0,5Mg0,5 (Gusszustand) und Al 5N5; in-situ während des Erwärmen mit 0,01 K/s. B) Elektrische Leitfähigkeit σ Al Mn0,5Mg0,5 berechnet nach Gleichung (9) und gefittete Literaturwerte von Aluminium [97, 98].

In Abbildung 28A ist die mit (15) bestimmte elektrische Leitfähigkeit bezogen auf $T_0 = 20\text{ °C}$ von sechs Proben der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} beim Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Messergebnisse eine gewisse Streuung aufweisen. Aus diesem Grund wurde der Mittelwert aus den sechs Einzelmessungen gebildet, wie in Abbildung 28B ersichtlich. Die Standardabweichung der Messwerte um den Mittelwert ist als grauer Bereich um den Mittelwert dargestellt.

Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Legierungen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten wurde außerdem statt der absoluten Werte die Leitfähigkeitsdifferenz $\Delta\sigma$ angegeben. Unterschiede in der Leitfähigkeit sind von besonderem Interesse, da diese Rückschlüsse auf Änderungen der Mikrostruktur zulassen. Zu diesem Zweck wurde der Anfang der Mittelwertkurve (bei etwa 30 °C) auf Null verschoben.

Für die Validierung der Ergebnisse der in-situ LFA-Messung sind in Abbildung 28B die Ergebnisse der ex-situ Wirbelstrommessung anhand des gleichen Werkstoffs, Ausgangszustands und Erwärmgeschwindigkeit dargestellt. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung sowohl im qualitativen als auch im quantitativen Verlauf. Abweichungen, insbesondere des maximalen $\Delta\sigma$, entstehen möglicherweise durch die Vereinfachungen bei der Umrechnung der thermischen in die elektrische Leitfähigkeit, siehe Gleichung (9).

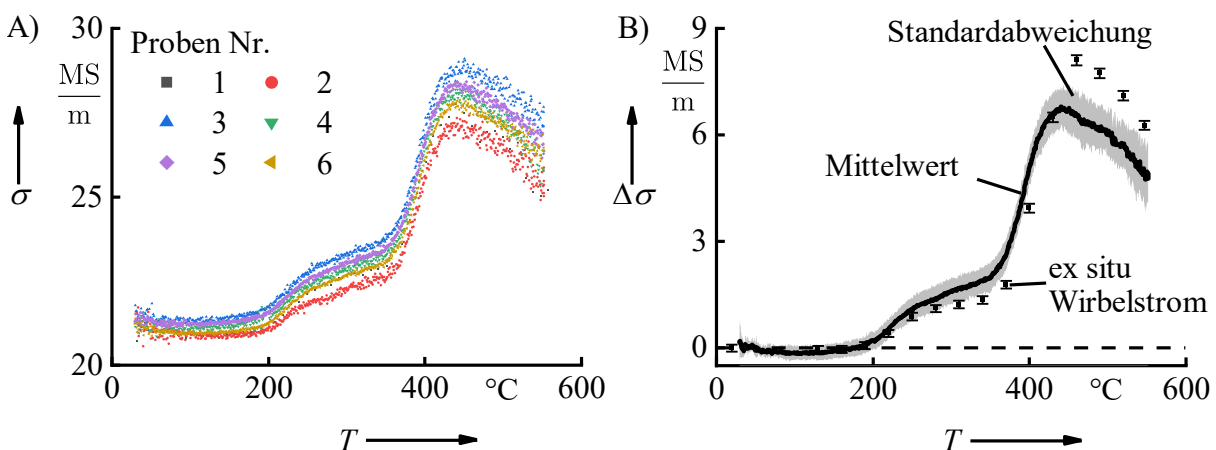


Abbildung 28: In-situ Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ (berechnet nach Gleichung (15)) von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} während des Erwärmens aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s, bezogen auf $T_0 = 20\text{ °C}$. **A)** Sechs Einzelmessungen, und **B)** der errechnete Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ aus den Einzelmessungen mit Standardabweichung und Vergleich mit ex-situ Wirbelstrommessung der elektrischen Leitfähigkeit.

3.6.5 Vergleich von Laser Flash Analyse und Differential Scanning Calorimetry

Die LFA ist eine neue Analysemethode zur in-situ Charakterisierung von mikrostrukturellen Änderungen. Für einen Vergleich mit etablierten in-situ Methoden soll deshalb hier ein Vergleich zur DSC-Methode erfolgen. Bei einer Gegenüberstellung gibt es zunächst grundlegende Unterschiede zwischen den Messmethoden zu beachten.

Die DSC ist eine Messmethode zur Bestimmung einer Prozessgröße, dem Wärmestrom bzw. hier die Exzesswärmekapazität. Sie stellt die in einer bestimmten Zeit (und je Masse und Temperaturänderung) übertragene Wärmeenergie dar. Die LFA ist dagegen eine Messmethode zur Bestimmung einer Zustandsgröße (der Temperaturleitfähigkeit). Sie bestimmt also eine thermophysikalische Eigenschaft des Werkstoffs während eines bestimmten Zeitpunkts innerhalb eines Prozesses. Beide Methoden eignen sich für die Untersuchung der Phasenumwandlungen während der Wärmebehandlung. Die DSC ermöglicht über die Messung des Wärmestroms eine direkte Messung von kinetischen Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen. Bei der LFA erfolgt diese Messung dagegen indirekt durch Auswirkungen der Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen auf die Leitfähigkeit.

Für den direkten Vergleich beider Methoden ist es also zunächst nötig die Messgrößen umzuformen. Die Leitfähigkeit wird in eine Prozessgröße bzw. der Wärmestrom in eine Zustandsgröße überführt. In Abbildung 29 sind beide Möglichkeiten dargestellt. Dazu wurde zum einen die Leitfähigkeit durch Ableitung in eine Prozessgröße, also in die

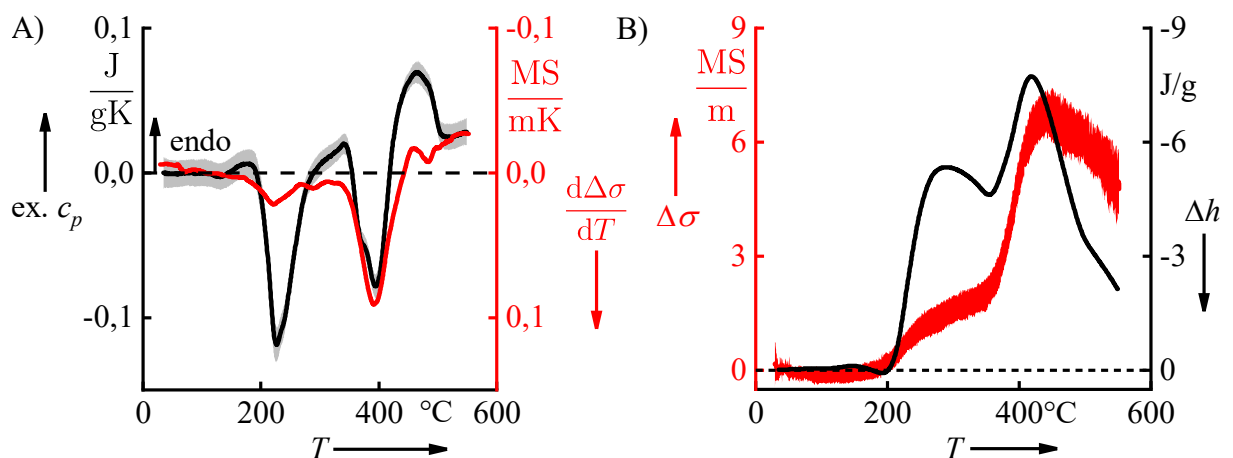


Abbildung 29: Vergleich einer in-situ LFA-Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ mit einer in-situ DSC-Messung. Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} während des Erwärmens aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s. **A)** DSC-Messung mit abgeleiteter LFA-Messung, **B)** LFA-Messung mit integrierter DSC-Messung.

Änderung der Leitfähigkeit je Temperaturänderung (Abbildung 29A, rote Kurve) umgewandelt. Zum anderen wurde durch Integration der Exzesswärmekapazität der Wärmestrom in eine Zustandsgröße, dementsprechend also in die Enthalpie bzw. Enthalpieänderung (Abbildung 29B, schwarze Kurve) überführt. Die jeweils andere Messmethode wurde daneben unverändert dargestellt.

Beide Varianten bilden den Verlauf der jeweils anderen Messmethode sehr gut ab. So sind charakteristische Umwandlungstemperaturen und Peaks nahezu identisch. Unterschiede in der Intensität der Peaks entstehen durch die Messeffekte an sich (DSC: Reaktionsenthalpie, LFA: elementspezifischer Einfluss auf die Leitfähigkeit, Abbildung 11). In dieser Arbeit wurde sich für das Verfolgen der erste Variante entschieden, da insbesondere die Kinetik der Ausscheidungen von besonderem Interesse ist.

3.7 Untersuchungen der Mikrostruktur

3.7.1 Lichtmikroskopie

Metallographische Schliffe für die lichtmikroskopische Untersuchung wurden nach Standardpräparationsverfahren angefertigt. Dazu wurde die Probe in kaltaushärtendem Epoxidharz eingebettet, mit feiner werdendem SiC-Nassschleifpapier geschliffen und mit einer wasserfreien Diamantsuspension poliert. Die abschließende Politur erfolgte mit 0,05 µm OPS.

Dispersoide sind aufgrund ihrer geringen Größe im polierten Zustand nur schwer sichtbar und machen deshalb eine stärkere Kontrastierung dieser Phase notwendig. Als mögliche Ätzmittel werden in der Literatur zum Beispiel 0,5 %iger Flusssäure (HF) [61] oder 10 %iger Phosphorsäure (H_3PO_4) [8] genannt. Aufgrund der schwierigen Handhabbarkeit von HF wurde 10 %- H_3PO_4 als Ätzmittel gewählt. Die Ätzdauer betrug 10 s.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem inversen Auflichtmikroskop LEICA DMI5000 M durchgeführt. Die elektronische Datenverarbeitung der Bilddaten erfolgte mit Hilfe des datenbankgestützten Auswerte- und Dokumentationssystem IMAGIC IMS (Version V15Q3).

3.7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Probenpräparation für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgte, entsprechend wie bei den lichtmikroskopischen Proben, durch Schleifen und Polieren von eingebetteten Proben. Jedoch wurde keine Kontrastierung durch Ätzung durchgeführt, da diese die Elementanalyse beeinflussen könnte. Da das zur Einbettung der Proben genutzte Epoxidharz elektrisch isolierend wirkt, war vor der REM-Untersuchung eine Bedampfung mit einer dünnen Kohlenstoffschicht notwendig. Zusätzlich wurde bei der Einbettung durch das Freihalten der Unterseite beachtet, dass ein direkter Kontakt mit dem Probenhalter des REM möglich ist. Dadurch konnte die Ableitung der Aufladungen durch den Elektronenstrahl deutlich verbessert werden.

Das REM wurde größtenteils für die Beurteilung der Elementkonzentration genutzt. Für die REM-EDX-Elementanalyse wurde das REM ZEISS MERLIN VP COMPACT mit einem integrierten BRUKER QUANTAX EDX-Detektor verwendet. Der Arbeitsabstand belief sich auf 9,6 mm. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Die Elementanalyse fand durch Auswertung der charakteristischen K_{α} -Peaks statt.

3.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Dispersoide erfolgte mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bzw. der Scanning-TEM (STEM), inklusive Elementanalyse mittels EDX. Ein wichtiger und anspruchsvoller Schritt hierfür ist die TEM-Proben Präparation. Diese erfolgte durch Trennen der Materialprobe in etwa 1 mm dicke Plättchen und dem anschließenden metallographischen Schleifen auf etwa 0,2 mm Dicke. Es wurden Kreisscheiben mit \varnothing 3 mm herausgestanzt, welche durch weiteres Schleifen zu dünnen Folien von etwa 100 μ m verarbeitet wurden. Das elektrolytische Dünnen erfolgte mit einem STRUERS TENUPOL-5. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus 1/3 konzentrierter Salpetersäure (HNO_3 60-65%ig) und 2/3 Methanol (CH_3OH) verwendet. Der Elektrolyt wurde durch einen externen Kühler auf eine Temperatur von etwa -25 °C abgesenkt. Während des Dünnens betrug die Spannung 12 V. Am Gerät wurde die Flussrate auf 40 und der Lichtstoppwert auf 150 (beide Größen sind dimensionslos) eingestellt. Das Dünnen wurde automatisch mit Erreichen des Lichtstoppwertes beendet.

Für die TEM-HF-Aufnahmen wurde ein ZEISS LIBRA120 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Universität Rostock verwendet.

Weitere TEM-HF-Aufnahmen, insbesondere für eine quantitative Auswertung der Dispersoide erfolgten am PHILIPPS CM30 der NTNU Trondheim⁷. Die Beschleunigungsspannung betrug 150 kV. Für die quantitative Auswertung wurde eine Dickenmessung der TEM-Proben im Bereich der Analysefläche durchgeführt. Hierfür wurde

⁷ TEM Untersuchungen wurde an der NTNU Trondheim (Norwegen) von Sigurd Wenner durchgeführt. Die wärmebehandelten Proben wurden vom Verfasser der Dissertation bereitgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgte gemeinsam durch Sigurd Wenner und den Verfasser der Dissertation.

ein GATAN PEELS- (parallel electron energy loss spectroscopy) System genutzt und die Dicke nach der IAKOUBOVSKII-Gleichung [99] berechnet. Für die quantitative Auswertung der TEM-HF-Aufnahmen wurde die Bildbearbeitungssoftware IMAGEJ (Version 1.51d) verwendet. Pro Zustand wurden mindestens 4 TEM-HF-Bilder mit jeweils einer Fläche von etwa $11 \mu\text{m}^2$ ausgewertet. Dabei wurden die flächige Teilchendichte (Dimension μm^{-2}) und der Teilchendurchmesser ermittelt. Die Umrechnung in die räumliche Teilchendichte (Dimension μm^{-3}) erfolgte durch Division durch die mittels PEELS bestimmte mittlere Probendicke (zwischen 70 und 190 nm). Die Größenverteilung der Dispersoide wurde über die relative Teilchenhäufigkeit h_n in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers (mittlerer FERET-Durchmesser [100]) d_T berechnet.

STEM-ADF-Aufnahmen und STEM-EDX-Flächenelementanalysen wurden ebenfalls an der NTNU in Trondheim mittels eines TEM JEOL JEM-2100F durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Als EDX-System wurde ein OXFORD EDX-Siliziumdriftdetektor verwendet. Die Elementanalyse erfolgte durch Auswertung der charakteristischen K_α -Peaks.

4 Dispersoidausscheidung beim Erwärmen aus dem Gusszustand

4.1 Charakterisierung der Dispersoidbildung

4.1.1 Differential Scanning Calorimetry und elektrische Leitfähigkeit

Zur Charakterisierung der Dispersoidbildung wurden im ersten Schritt sowohl in-situ DSC-Messungen als auch ex-situ Wirbelstrommessungen der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse anhand der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} sind in Abbildung 30 dargestellt. Diese zeigen jeweils den Verlauf während des Erwärmens aus dem Gusszustand sowie aus dem Zustand nach konventioneller Homogenisierung (24 h 550 °C) und Abkühlung mit 0,1 K/s. Die Erwärmgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 0,01 K/s.

Abbildung 30A zeigt die DSC-Erwärmkurven der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}. Der Verlauf beim Erwärmen aus dem Gusszustand weist eine Reihe von endo- und exothermen Reaktionen auf. Eine erste relativ schwache endotherme Reaktion erfolgt zwischen 160 und 190 °C. Anschließend tritt eine starke exotherme Reaktion zwischen 190 und 290 °C auf, gefolgt von einer schwächeren endothermen Reaktion bis 355 °C. Die zweite starke exotherme Reaktion bis 420 °C weist eine auffällige Schulter bei etwa 375 °C auf. Abschließend ist eine ausgeprägte endotherme Reaktion zu erkennen, die nach Durchlauf eines Maximums in ein Plateau bei etwa 510 °C mündet.

Nach der Homogenisierung und Wiedererwärmung von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} ist der Verlauf der DSC-Kurve ähnlich wie beim Erwärmen aus dem Gusszustand. Jedoch sind einige deutliche Änderungen der Reaktionen sichtbar. Die erste endotherme Reaktion ist nicht mehr zu erkennen. Der erste exotherme Peak ist von geringerer Intensität und zu höheren

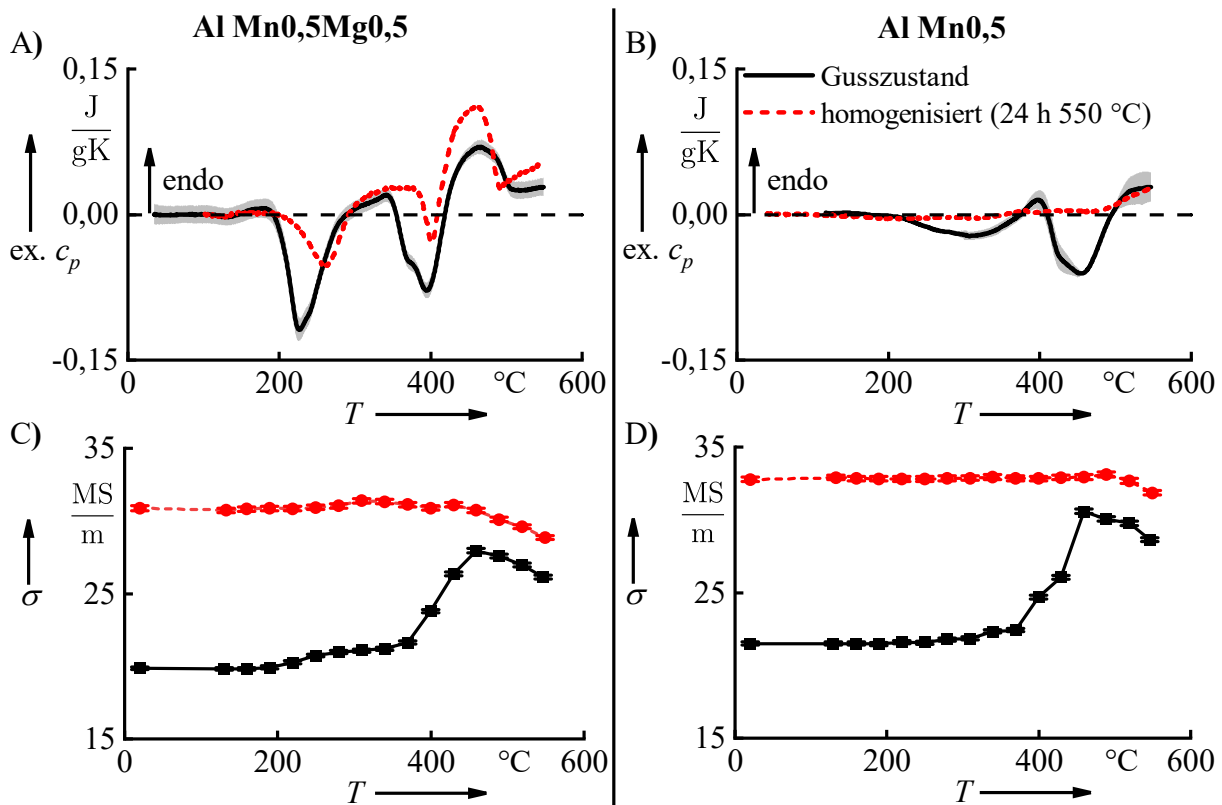


Abbildung 30: A,B) In-situ DSC und C,D) ex-situ Messungen der elektrischen Leitfähigkeit σ beim Erwärmen mit 0,01 K/s von $Al\ Mn_{0,5}Mg_{0,5}$ und $Al\ Mn_{0,5}$ aus dem Gusszustand und nach Homogenisierung (24 h 550 °C).

Temperaturen hin verschoben. Auffällig ist außerdem, dass die deutliche Schulter des zweiten exothermen Reaktionspeaks verschwunden ist. In diesem Temperaturbereich verläuft die Kurve jetzt endotherm.

Abbildung 30B zeigt die DSC-Erwärmkurven von der Legierung $Al\ Mn_{0,5}$. Im Vergleich zur Legierung $Al\ Mn_{0,5}Mg_{0,5}$ sind deutlich weniger Reaktionen während des Erwärmens aus dem Gusszustand zu erkennen. Die erste exotherme Reaktion tritt über einen weiten Temperaturbereich von 220 bis 380 °C auf. Gefolgt wird diese von einer sehr kurzen und schwachen endothermen Reaktion. Die anschließende exotherme Reaktion (ab etwa 400 °C) ist dagegen sehr deutlich ausgeprägt. Ab etwa 500 °C findet bis zum Ende der Kurve eine endotherme Reaktion statt. Nach der Homogenisierung und Wiedererwärmung unterscheidet sich der DSC-Kurvenverlauf deutlich vom Kurvenverlauf dem Erwärmen des Gusszustands. Dabei treten im gesamten Verlauf nahezu keine Reaktionen auf. Ebenso wie vor der Homogenisierung erfolgt ab 500 °C eine endotherme Reaktion.

Insgesamt unterscheiden sich die DSC-Kurven beider Legierungen sehr deutlich voneinander. Ebenso deutlich variieren das Erwärmen aus dem Gusszustand und das Wiedererwärmen nach der Homogenisierung. Eine auffällige Gemeinsamkeit ist, dass die Reaktionen mit Erreichen der Homogenisierungstemperatur nicht abgeschlossen sind, sondern im endothermen Bereich enden. Auch ergänzende Versuche bis 600 °C – also knapp unterhalb der Solidustemperatur – zeigen, dass dort die endothermen Auflösungsreaktionen nicht abgeschlossen sind.

Abbildung 30C zeigt die Ergebnisse der ex-situ elektrischen Leitfähigkeitsmessung von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}. Die Leitfähigkeit im Gusszustand beträgt etwa 19,8 MS/m. Beim Erwärmen aus dem Gusszustand steigt die Leitfähigkeit ab etwa 190 °C leicht um einige wenige MS/m an. Ab 370 °C ist eine starke Zunahme zu erkennen. Das Maximum (etwa 27,9 MS/m) wird bei 460 °C erreicht. Mit weiter steigender Temperatur auf 550 °C sinkt die Leitfähigkeit auf etwa 26,1 MS/m ab. Nach der Homogenisierung ist die Leitfähigkeit mit etwa 30,9 MS/m deutlich höher als im Gusszustand. Beim Wiedererwärmen bleibt die Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich, von Raumtemperatur bis 460 °C, nahezu konstant. Mit weiter steigender Temperatur auf 550 °C sinkt die Leitfähigkeit auf etwa 28,9 MS/m ab.

In Abbildung 30D ist zu erkennen, dass die Legierung Al Mn_{0,5} beim Erwärmen aus dem Gusszustand einen sehr ähnlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit wie die Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} aufweist. Ab 250 °C steigt die Leitfähigkeit um wenige zehntel MS/m an. Anschließend folgt ein weiterer, stärkerer Anstieg ebenfalls ab etwa 370 °C. Das Maximum von etwa 30,6 MS/m wird bei einer Temperatur von 460 °C erreicht. Mit weiter steigender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit auf etwa 28,6 MS/m bei 550 °C ab. Nach der Homogenisierung ist auch in der Legierung Al Mn_{0,5} eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit von etwa 32,8 MS/m zu erkennen. Beim Wiedererwärmen bis 490 °C bleibt diese Leitfähigkeit nahezu konstant. Mit anschließend steigender Temperatur fällt sie auf 31,9 MS/m bei 550 °C ab. Auffällig ist, dass die absolute Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5} in beiden Zuständen (Gusszustand und homogenisiert) höher ist als die Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}.

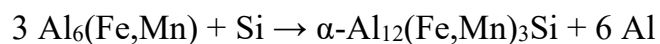
Die im DSC gemessenen Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen korrelieren beim Erwärmen aus dem Gusszustand mit der Änderung der Leitfähigkeit. In beiden Legierungen wird durch die zweite exotherme Reaktion ein starker Leitfähigkeitsanstieg verursacht, wohingegen durch die letzte endotherme Reaktion die Leitfähigkeit reduziert wird. Ebenso stimmen auch die Starttemperaturen des Anstiegs bzw. Abnahme der Leitfähigkeit weitestgehend mit dem Beginn der entsprechenden Reaktionen der DSC-Versuche überein.

4.1.2 Mikrostruktur

Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} während des Erwärmens aus dem Gusszustand beschrieben. Abbildung 31 zeigt LM-Aufnahmen der geätzten Oberfläche im Ausgangszustand und nach Erreichen von 200 bis 600 °C und anschließender Wasserabschreckung. In Verbindung mit Abbildung 32 (REM, EDX) betrachtet, kann eine Zuordnung der Elementverteilung in den Teilchen erfolgen. Die verschiedenen Ausscheidungsarten sind diese mit römischen Ziffern gekennzeichnet und entsprechend im Text benannt. Die Zuordnung der Ausscheidungstypen zu den entsprechenden Phasen ist in Tabelle 7 dargestellt.

Im Gusszustand sind einige 10 µm lange und unregelmäßig geformte Al-Mn-Fe(-Si)-Primärausscheidungen (Typ I) zu erkennen. Diese Ausscheidungen sind dunkler als die umgebene Al-Matrix, jedoch heller als andere auftretende Ausscheidungen. Beim Erwärmen des Gusszustandes bleiben diese groben Partikel nahezu unverändert, lediglich bei höchsten Temperaturen von 600 °C ist eine Einformung zu erkennen. Die EDX-Analyse dieser Primärphasen vom Typ I weist auf eine chemische Zusammensetzung aus Al, Fe, Mn und Si hin. Dabei ist gut zu sehen, dass mit steigender Temperatur von 240 °C auf 375 °C die Si-Konzentration innerhalb der Ausscheidung deutlich zunimmt. Die Ursache des Anstiegs könnte die Transformation der Primärphase Al₆(Fe,Mn) in die thermisch stabilere Al₁₂(Mn,Fe)Si-Phase sein [101]. Die Reaktionsgleichung dieser Transformation wird durch [101] wie folgt aufgestellt:



Neben den Mn-haltigen Primärphasen sind im Gusszustand wenige µm große primäre Si-Teilchen (Typ II) und primäre β-Mg₂Si- bzw. Q-MgSiCu-Ausscheidung (Typ III) zu erkennen. Primäre Si-Partikel besitzen ein geringes Aspektverhältnis, wohingegen β-Mg₂Si-bzw. Q-MgSiCu-Partikel durch eine längliche bis unregelmäßige Form gekennzeichnet sind. Letztere sind außerdem teilweise unmittelbar an Typ I Primärphasen angelagert und weisen im polierten Schliffbild eine charakteristische Blaufärbung auf. Sowohl die primären Si- als auch die primären β-Mg₂Si-bzw. Q-MgSiCu-Partikel sind bei 600 °C vollständig aufgelöst.

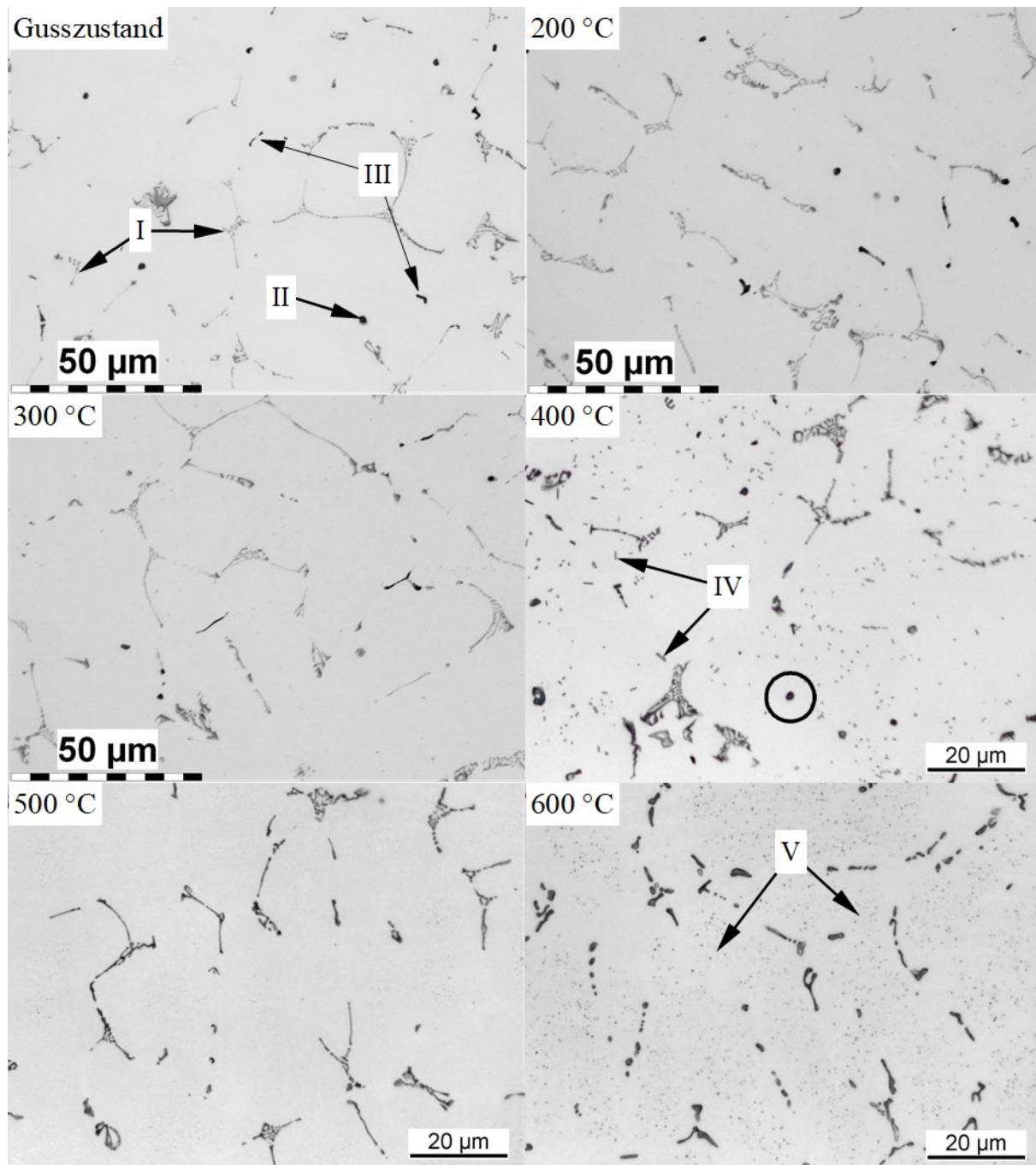


Abbildung 31: LM-HF-Aufnahmen (geätzt, 10-% H_3PO_4) von Al Mn0,5Mg0,5 und Al Mn0,5 nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf verschiedene Temperaturen und anschließender He-Gasabschreckung. Das hervorgehobene Detail (Kreis) entspricht Abbildung 33 (TEM).

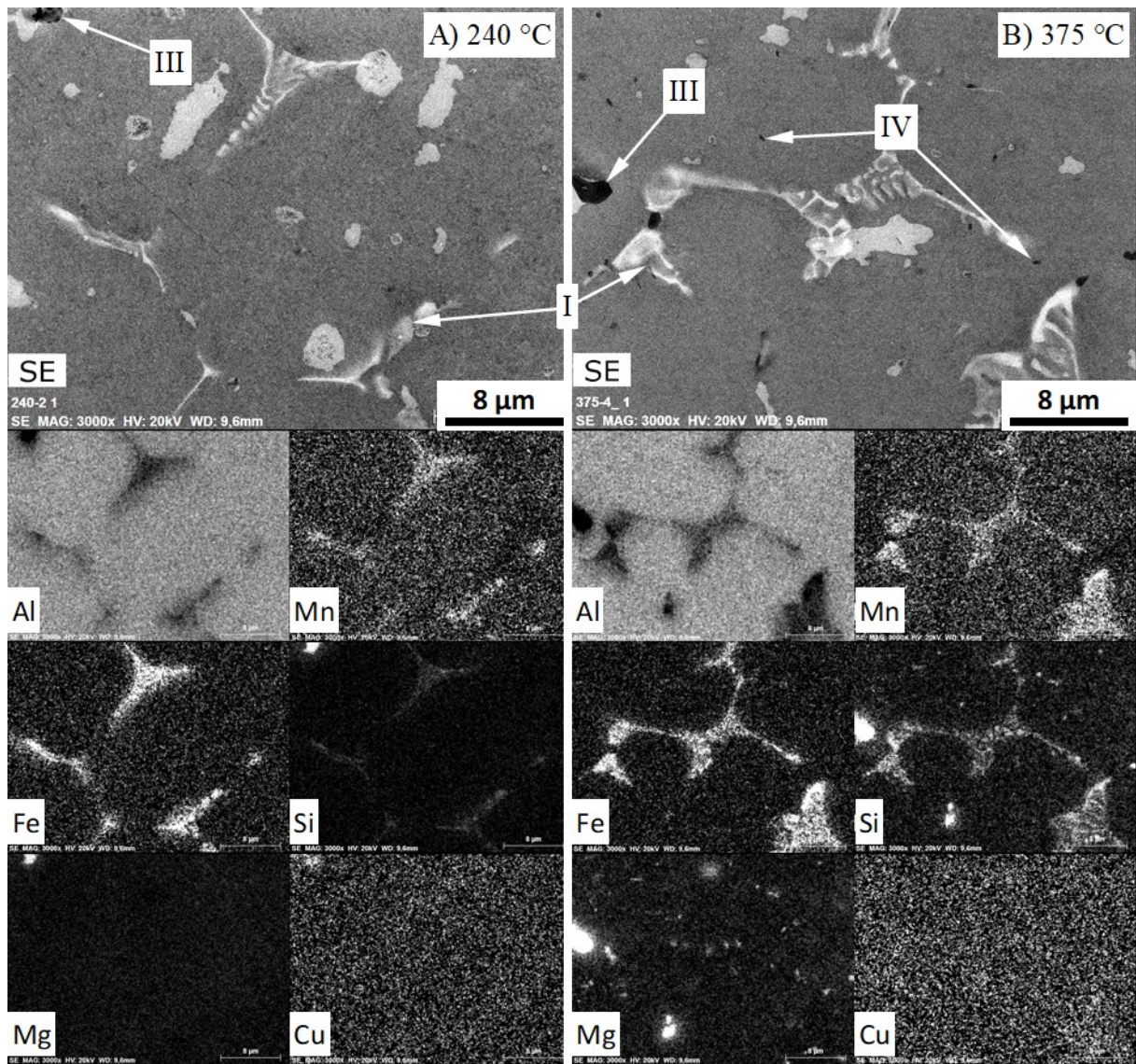


Abbildung 32: REM-SE-Aufnahmen und zugehörige EDX-Flächenanalyse von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf A) 240 °C bzw. B) 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung.

Tabelle 7: Zuordnung der Ausscheidungstypen zu den auftretenden Phasen im Gusszustand und beim Erwärmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}.

Typ	Phase
I	Primär Al ₆ (Mn,Fe), α-Al ₁₂ (Mn,Fe) ₃ Si
II	Primär Si
III	Primär β-Mg ₂ Si, Q-MgSiCu
IV	Sekundär β''- /β'- /β-Mg ₂ Si
V	Mn-Dispersoide α-Al ₁₂ (Mn,Fe) ₃ Si

Ab 400 °C ist die Bildung von sekundären Mg_2Si -Ausscheidungen vom Typ IV zu beobachten. Diese sind deutlich kleiner als im Gusszustand, zeigen im polierten Zustand jedoch ebenfalls eine charakteristische Blaufärbung und in der EDX-Analyse eine hohe Konzentration von Mg und Si. Nach dem Erwärmen bis 500 °C ist im lichtmikroskopischen Schliffbild zu erkennen, dass die zuvor gebildeten sekundären Mg_2Si -Ausscheidungen (Typ IV) wieder aufgelöst wurden. Mit weiterem Erhöhen der Temperatur auf 600 °C ist außerdem eine große Anzahl kleiner Mn-Dispersoide (Typ V) sichtbar. Der Teilchendurchmesser ist deutlich kleiner als 1 μm . Sie sind gleichmäßig in die Al-Matrix eingebettet, jedoch sind auch ausscheidungsfreie Bereiche (PFZ) in unmittelbarer Nähe der Typ I-Ausscheidungen erkennbar. Dispersoidausscheidungen (Typ V), aber auch Vorstufen sekundärer Mg_2Si -Ausscheidungen (Typ IV) sind zu klein, um fundierte Aussagen mittels LM oder REM zu treffen. In Folge wird daher die Analyse der Mikrostruktur durch TEM ergänzt.

Abbildung 33 zeigt TEM-HF-Detailaufnahmen einer primären Si-Ausscheidung vom Typ II (vgl. Kreis in Abbildung 31). Die Aufnahme stellt den Zustand der Mikrostruktur nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 375 °C und anschließender rascher He-Gasabschreckung dar. Vergleichend dazu sind in einem ähnliche Bereich in Abbildung 34 STEM-ADF-Aufnahmen und zugehörige EDX-Flächenanalysen zu sehen. Das Si-Teilchen weist eine polygonale Form mit geringem Aspektverhältnis und mittlerem Durchmesser von wenigen μm auf. Aus den Ergebnissen der EDX-Analyse ergibt sich eine chemische Zusammensetzung des Teilchens aus überwiegend Si und im Kern zusätzlich eine erhöhte Konzentration von Al, Mn, Fe und Cu. Der Kern ist vermutlich Teil einer Mn-Primärphase, welche beim Erstarren als Keimstelle für das Si-Teilchen diente.

Das primäre Si-Teilchen ist umgeben von einer großen Anzahl deutlich kleinerer Mg-Si-Cu-Ausscheidungen, welche als Vorstufenphase der sekundären Mg_2Si -Ausscheidungen (Typ IV) identifiziert wurden. Diese weisen in der Regel eine dünne, nadel-förmige Erscheinung auf. Die Länge beträgt einige 100 nm bis einige wenige μm . In unmittelbarer Nähe der groben Si-Ausscheidung sind die Teilchen dagegen eher unregelmäßig und dicker. Typ IV-Ausscheidungen besitzen verschiedene Vorzugsrichtungen, in denen sie wachsen und die EDX-Analyse zeigt, dass diese aus den Elementen Mg, Si und Cu bestehen.

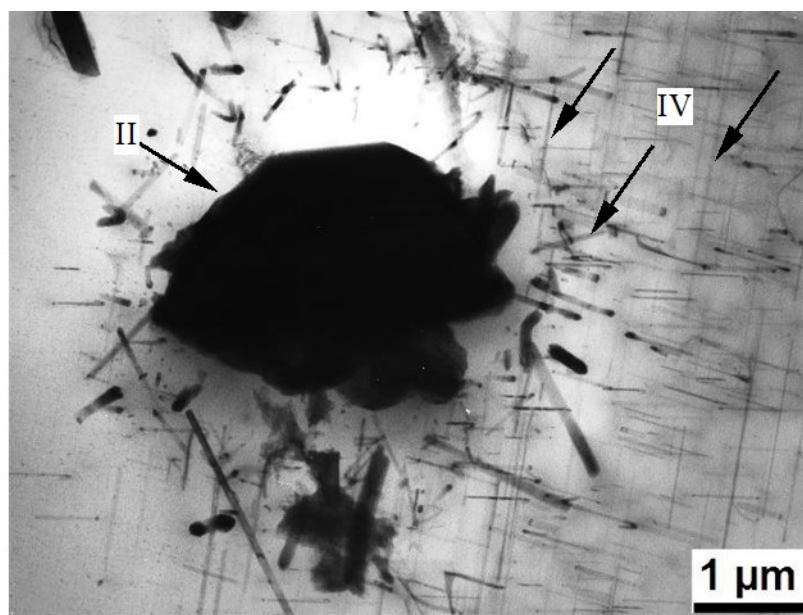


Abbildung 33: TEM-HF-Aufnahmen von Al Mn0,5Mg0,5 nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung. Dieser Ausschnitt entspricht dem hervorgehobenen Detail (Kreis) in Abbildung 31.

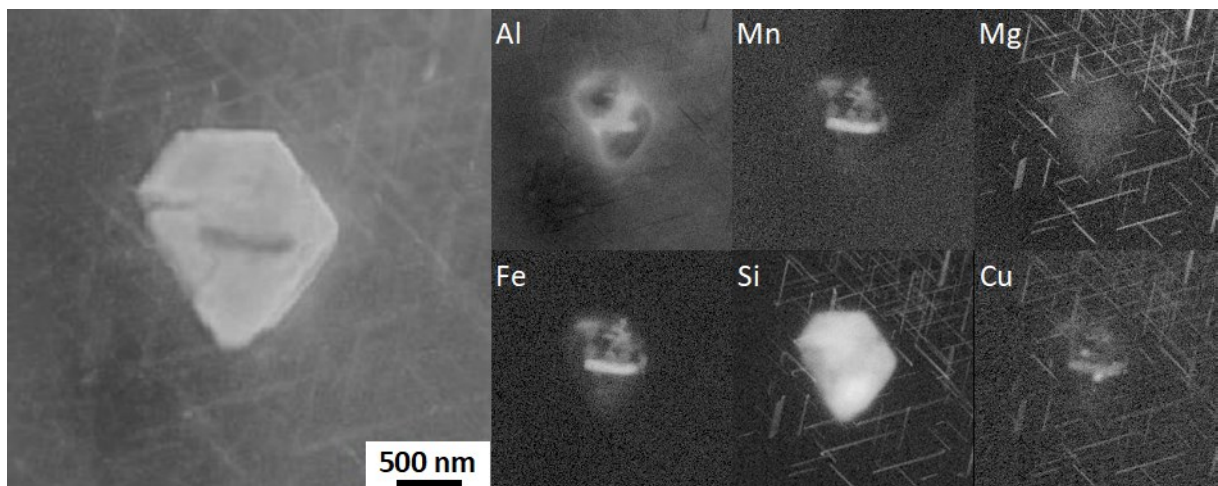


Abbildung 34: STEM-ADF-Aufnahmen und zugehörige EDX-Flächenanalyse von Al Mn0,5Mg0,5 nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung. Dieser Ausschnitt entspricht der Abbildung 33A.

Um die Bildung von Mn-Dispersoidausscheidungen zu analysieren, sind STEM-HF-Aufnahmen entlang der $[110]$ - bzw. $[001]$ -Zonenachse angefertigt worden, Abbildung 35. Die Aufnahmen zeigen den Zustand nach dem Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 240 bzw. 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung. In Abbildung 35A sind feine nadelförmige Ausscheidungen (Pfeile) zu erkennen mit einer Länge von etwa 100 nm. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um β'' -Vorstufen der sekundären Mg_2Si -Typ IV-Ausscheidungen. Die chemische Zusammensetzung wurde mit der EDX ermittelt und ergibt einen überwiegenden Anteil von Mg und Si und geringe Mengen von Cu.

Wie in Abbildung 35B zu erkennen, lösen sich mit steigender Temperatur von 240 °C auf 375 °C die feinen nadelförmigen β'' -Vorstufenausscheidungen auf und es werden feine Mn-Dispersoide (Typ V, weiße Pfeile) gebildet. Diese Ausscheidungen weisen ein geringes Aspektverhältnis und einen mittleren Durchmesser von einigen wenigen bis einigen 10 nm auf. Die Anordnung der Mn-Dispersoide erfolgt zeilenförmig entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Des Weiteren ist eine größere, stäbchenförmige β' -Vorstufenausscheidung (roter Pfeil) zu erkennen. Diese ist einige 100 nm lang und ebenfalls entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung angeordnet.

Mittels STEM-EDX-Analyse wurde die chemische Zusammensetzung der Mn-Dispersoide und der β' -Vorstufenausscheidungen untersucht. In Abbildung 36 sind STEM-ADF-Aufnahmen entlang der $[001]$ -Zonenachse und die zugehörigen EDX-Flächenanalysen dargestellt. In unterschiedlichen Vergrößerungen wird der Zustand nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung gezeigt.

In Abbildung 36A sind β''/Q' -Vorstufenausscheidungen (Typ IV) zu erkennen. Diese bilden sich in dünnen, wenige 100 nm langen Teilchen entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung aus. Vermutlich wurden einige der Teilchen senkrecht geschnitten, weshalb diese nur als Punkt wahrzunehmen sind. Die Ausscheidungen besitzen laut EDX-Analyse eine chemische Zusammensetzung aus den Elementen Mg, Si und Cu.

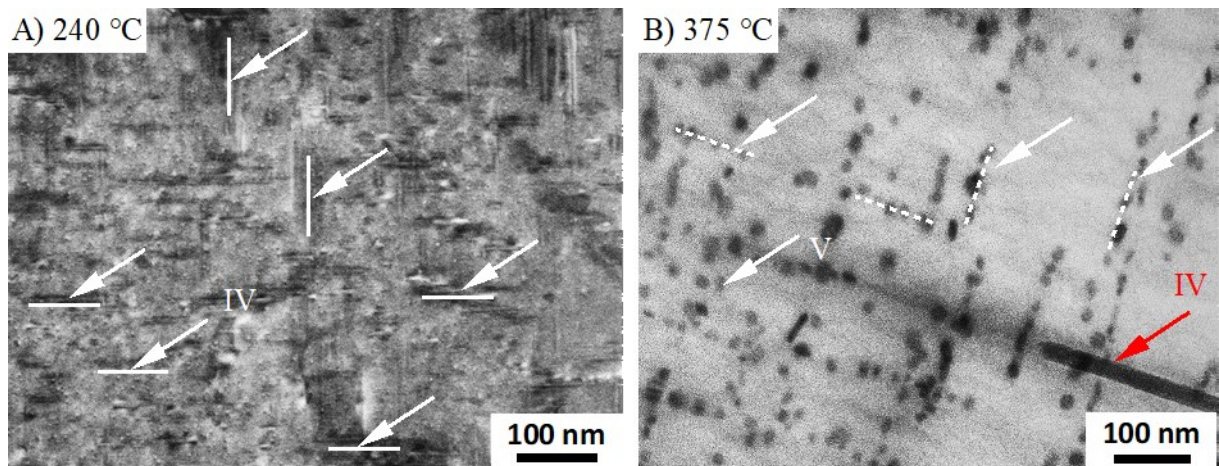


Abbildung 35: STEM-HF-Aufnahmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} in **A)** [110] bzw. **B)** [001]-Richtung nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf **A)** 240 °C bzw. **B)** 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung.

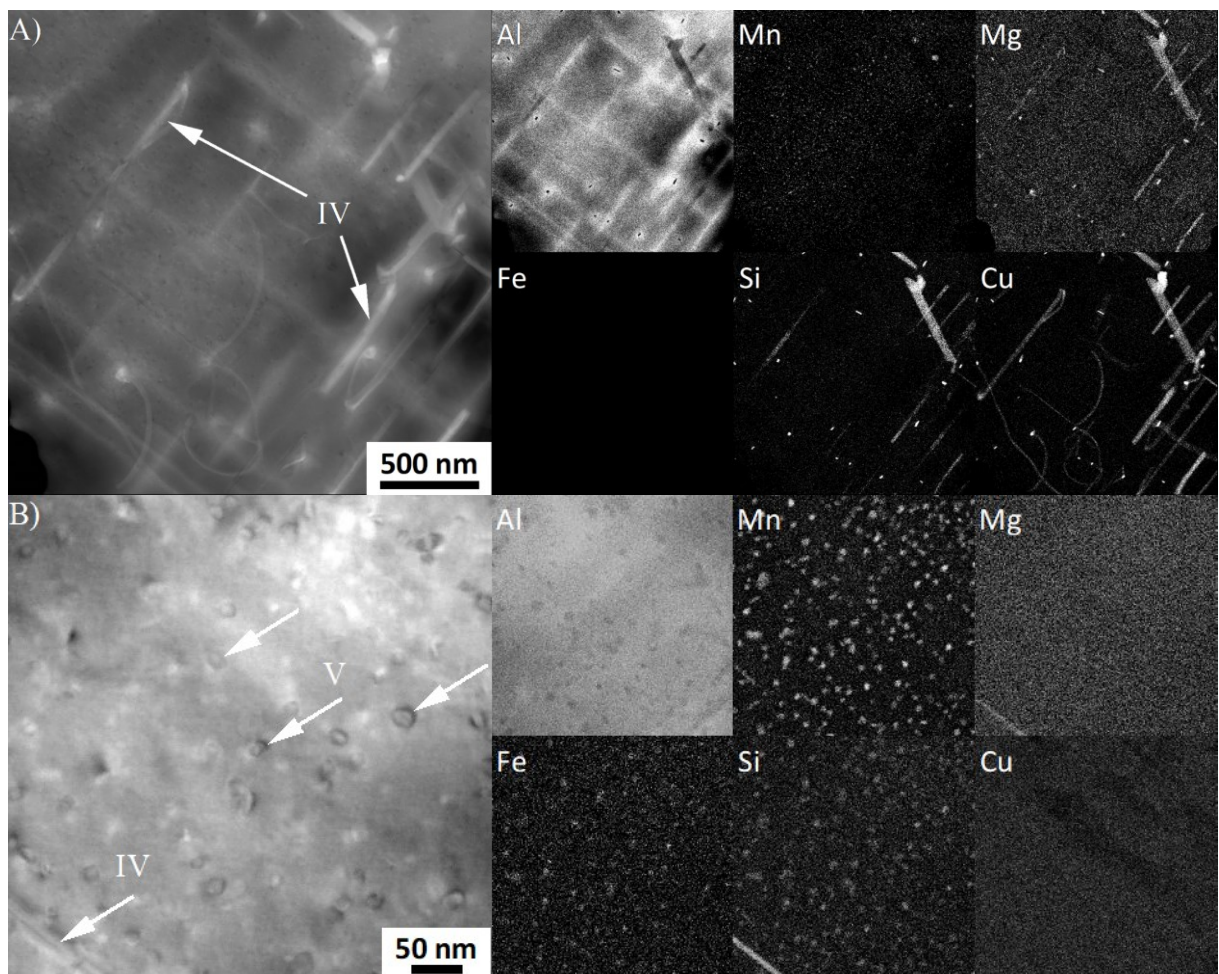


Abbildung 36: STEM-ADF-Aufnahmen ([001]-Zonenachse) und zugehörige EDX-Flächenanalyse von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 375 °C und anschließender He-Gasabschreckung. **A)** Übersichtsaufnahme und **B)** mit höherer Vergrößerung, entsprechend der Abbildung 35B.

In Abbildung 36B sind bei höherer Vergrößerung ebenfalls zwei verschiedene Arten von Ausscheidungen erkennbar. Zum einen ist noch ein Teil einer größeren β' -Vorstufenausscheidung (Typ IV), zum anderen sind wenige 10 nm große Mn-Dispersoide (Typ V) sichtbar. Mn-Dispersoide bestehen laut EDX-Analyse aus den Elementen Mn, Fe und Si und sind, wie zuvor anhand der Abbildung 36B beschrieben, teilweise zeilenförmig in $\langle 100 \rangle$ -Richtung angeordnet. Diese Anordnung der Mn-Dispersoide kann durch ihren Bildungsmechanismus und durch die Rolle von Mg-Si(-Cu)-Vorstufen als Keimstellen erklärt werden. Durch die vorliegenden mikrostrukturellen Ergebnisse wird in vielen Aspekten die Beschreibung des Modells von LODGAARD und RYUM [64] bestätigt. Es wurde ebenfalls die Bildung von β' -Mg-Si-Ausscheidungen (bei 240 °C) in $\langle 100 \rangle$ -Richtung beobachtet, welche jedoch teilweise eine Cu-Anreicherung aufwiesen. Die Anordnung der Dispersoide erfolgte ebenso in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Abbildung 36B kann dementsprechend so interpretiert werden, dass Mg-Si(-Cu)-haltige Ausscheidungen als Keimstellen für die Dispersoide dienen. LODGAARD und RYUM berichten von einer Mn-Anlagerung an Mg-Si-Ausscheidungen und von der Bildung einer Übergangs-, der sogenannten „u-Phase“. Eine Anlagerung von Mn konnte bei den vorliegenden Untersuchungen jedoch nicht beobachtet werden. Auffällig ist, dass nicht alle Dispersoide zeilenförmig in $\langle 100 \rangle$ -Richtung angeordnet sind. Einige Dispersoide scheiden sich eventuell an Versetzungen aus, die ebenfalls als Keimstellen für Dispersoide dienen können [8].

Al Mn_{0,5}

Im Folgenden werden die Ergebnisse der mikrostrukturellen Analyse von Al Mn_{0,5} beschrieben. Abbildung 37 zeigt LM-Aufnahmen der geätzten Oberfläche im Gusszustand und nach Erwärmen mit 0,01 K/s und He-Gasabschreckung bei verschiedenen Temperaturen. In Verbindung mit Abbildung 38 (REM, EDX) betrachtet, kann für den Gusszustand und bei 460 °C eine Zuordnung der Elementverteilung in den Teilchen erfolgen. Wie zuvor wurden die verschiedenen Ausscheidungsarten mit römischen Ziffern gekennzeichnet und entsprechend im Text benannt. Die Zuordnung der Ausscheidungstypen zu den zugehörigen Phasen ist in Tabelle 8 dargestellt. Dabei wurden – soweit möglich – die gleichen Zuordnungen wie in Tabelle 7 für Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} verwendet.

Im Gusszustand zeigt die LM-Aufnahme überwiegend Mn-Fe-Si-haltige Primärausscheidungen (Typ I), welche beim Erwärmen aus dem Gusszustand unverändert bleiben und auch nach Erreichen von 550 °C deutlich zu sehen sind. Eine Anreicherung von Si konnte im Gegensatz zur Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nicht beobachtet werden. Daneben sind ebenfalls wenige µm große primäre Si-Teilchen (Typ II) zu erkennen. Diese besitzen im LM eine dunklere Färbung als Typ I-Primärphasen und ein geringes Aspektverhältnis. Bei 550 °C sind sie jedoch vollständig aufgelöst.

Auf Grund des fehlenden Mg bilden sich weder im Gusszustand noch beim Erwärmen Mg₂Si-Partikel in Form von Typ III- oder Typ IV-Ausscheidungen aus. Dagegen sind ab 310 °C deutliche Ausscheidungen im Gefüge von der Legierung Al Mn_{0,5} zu sehen (Typ VI). Diese Teilchen werden durch sekundäre Si- und Al₂Cu-Ausscheidungen gebildet. Sie sind deutlich kleiner als 1 µm und deshalb im LM nur schwer zu untersuchen. Eine detaillierte Analyse erfolgt deshalb später zusätzlich im TEM. Auch in der LM-Aufnahme wird deutlich sichtbar, dass diese Ausscheidungen inhomogen in lokalen Anhäufungen angeordnet sind und außerdem bevorzugt in der Nähe der Typ II-Ausscheidungen gebildet werden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Anzahl der Typ VI-Ausscheidungen mit zunehmender Temperatur verringert und gleichzeitig die Größe der verbleibenden Teilchen in geringem Maße zunimmt. Ab 460 °C sind diese wieder vollständig aufgelöst. Mit weiterem Erhöhen der Temperatur auf 550 °C ist ebenso wie in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} eine große Anzahl kleiner Mn-Dispersoide (Typ V) sichtbar. Der Teilchendurchmesser ist auch hier deutlich kleiner als 1 µm und sie sind gleichmäßig in die Al-Matrix eingebettet. PFZ sind in der Legierung Al Mn_{0,5} nicht so stark ausgeprägt.

Tabelle 8: Zuordnung der Ausscheidungstypen zu den auftretenden Phasen im Gusszustand und beim Erwärmen von Al Mn_{0,5}.

Typ	Phase
I	Primär Al ₆ (Mn,Fe), α-Al ₁₂ (Mn,Fe) ₃ Si
II	Primär Si
V	Mn-Dispersoide α-Al ₁₂ (Mn,Fe) ₃ Si
VI	Sekundär Si, Al ₂ Cu

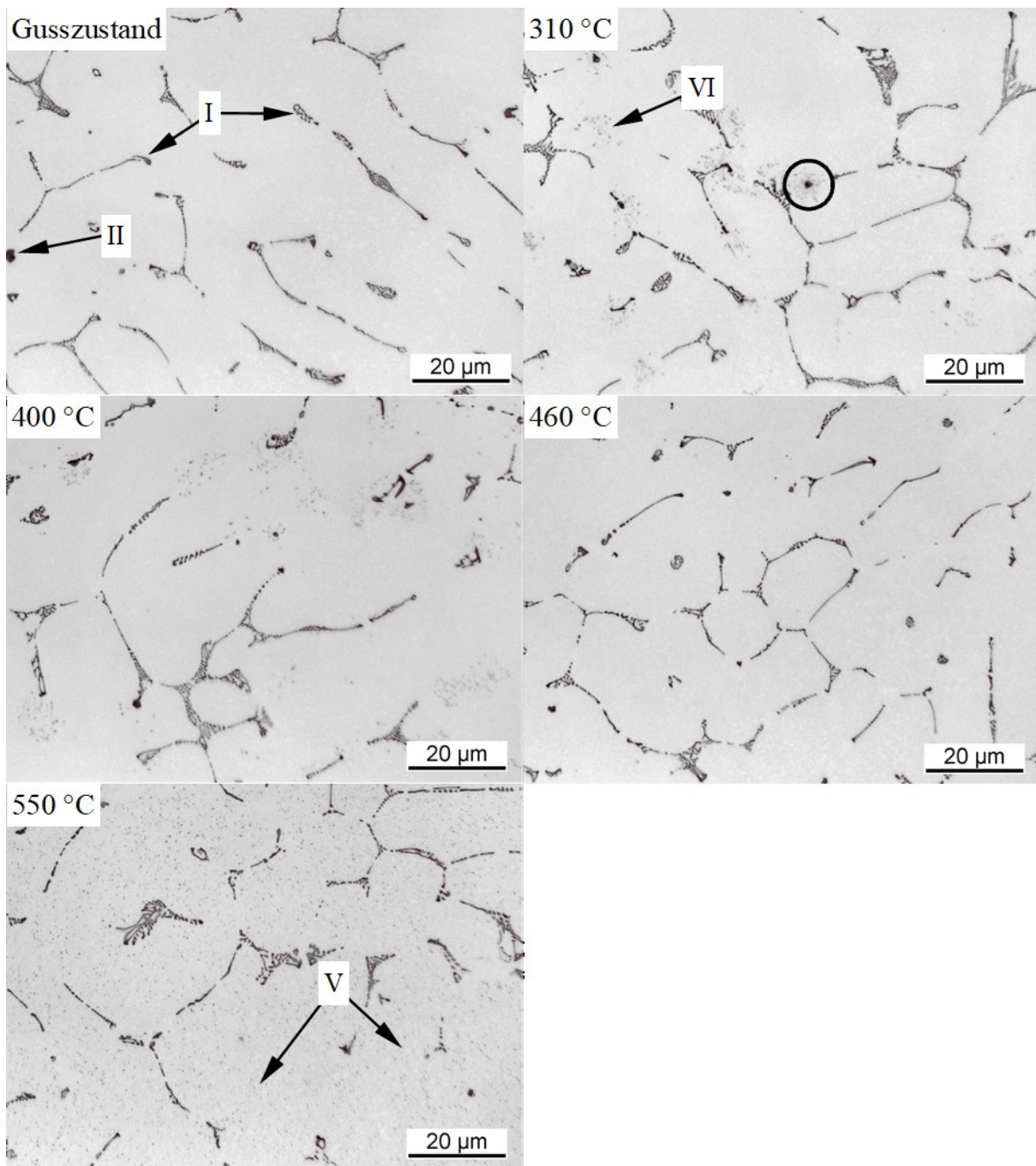


Abbildung 37: LM-HF-Aufnahmen (geätzt, 10 %-H₃PO₄) von Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf verschiedene Temperaturen und anschließender He-Gasabschreckung. Der mit einem Kreis gekennzeichnete Bereiche wurde mittels TEM untersucht (siehe Abbildung 39).

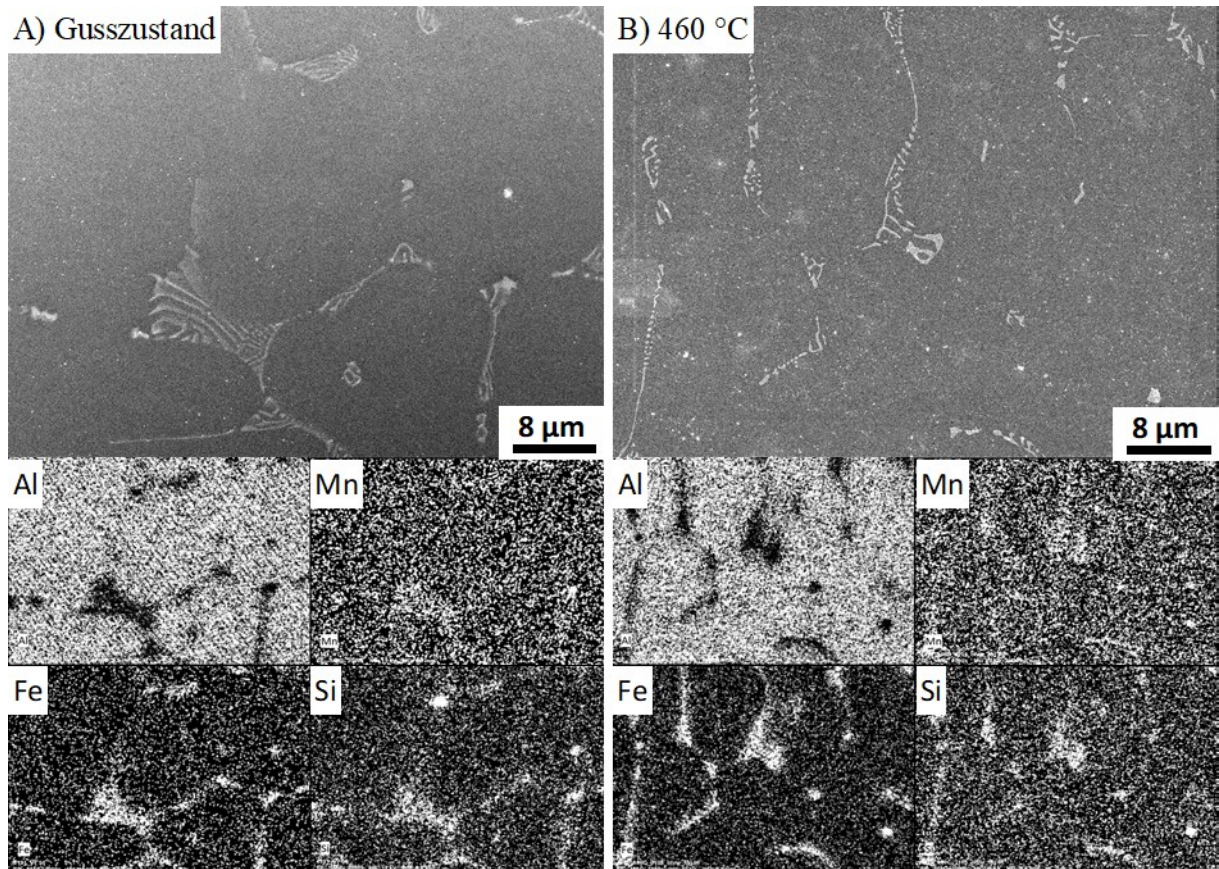


Abbildung 38: REM-SE-Aufnahmen und zugehörige EDX-Flächenanalyse von Al Mn_{0,5} **A)** im Gusszustand und **B)** nach Erwärmen mit 0,01 K/s auf 460 °C und anschließender He-Gasabschreckung.

In der Legierung Al Mn_{0,5} verläuft die Bildung der Dispersoide auf Grund des fehlenden Mg ohne Mg-Si(-Cu)-Vorstufen. LI und ARNBERG zeigen, dass in diesem Fall Versetzungen als Keimstellen für Dispersoide dienen [8]. Da das Gussmaterial nur eine relativ geringe Versetzungsdichte aufweist, ist die Keimstellendichte relativ gering. Die dadurch ausgeschiedenen Dispersoide sind grob und in geringer Anzahl. Eine Erhöhung der Teilchendichte und Feinung der Dispersoide wäre folglich durch eine höhere Versetzungsdichte – z. B. durch Kaltwalzen des Gusswerkstoffes – und anschließender Homogenisierung möglich. Dieser Ansatz wird von ZHAO et al. bestätigt. Die Autoren untersuchten die verformungsinduzierte Ausscheidung von Dispersoiden in Al-Mn-Legierungen. Dabei konnten sie einen höheren Volumenanteil der Dispersoide und einen kleineren Dispersoiddurchmesser nach einer Kaltumformung des Gusszustandes und anschließendem Erwärmen feststellen [102].

Die Teilchen der sekundären Si- und Al₂Cu-Ausscheidungen (Typ VI) wurden mittels TEM näher untersucht. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen TEM-HF-Aufnahmen bzw. STEM-ADF-Aufnahmen und die zugehörige EDX-Flächenanalyse. Es ist jeweils der Zustand nach Erwärmen auf 310 °C und anschließender He-Gasabschreckung dargestellt. Zu erkennen ist eine Si-Ausscheidung vom Typ II, die von kleinen Partikeln des Typs VI umgeben ist. Die Typ II-Ausscheidung besteht aus Si und weist eine polygonale Form mit einem mittleren Durchmesser von wenigen µm auf. Die Form der Typ VI-Partikel ist polygonal mit einem geringen bis großen Aspektverhältnis. Die Größe beträgt wenige 1 nm bis einige 100 nm. Ein Teil der Typ VI-Partikel bilden sekundäre Si-Teilchen, welche im Radius von ein bis zwei µm um die gröbere Si-

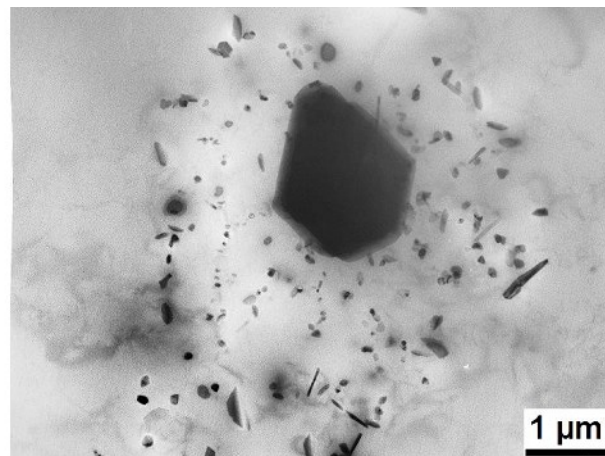


Abbildung 39: TEM-HF-Aufnahmen von Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 310 °C und anschließender He-Gasabschreckung. Dieser Ausschnitt entspricht dem hervorgehobenen Detail (Kreis) in Abbildung 37.

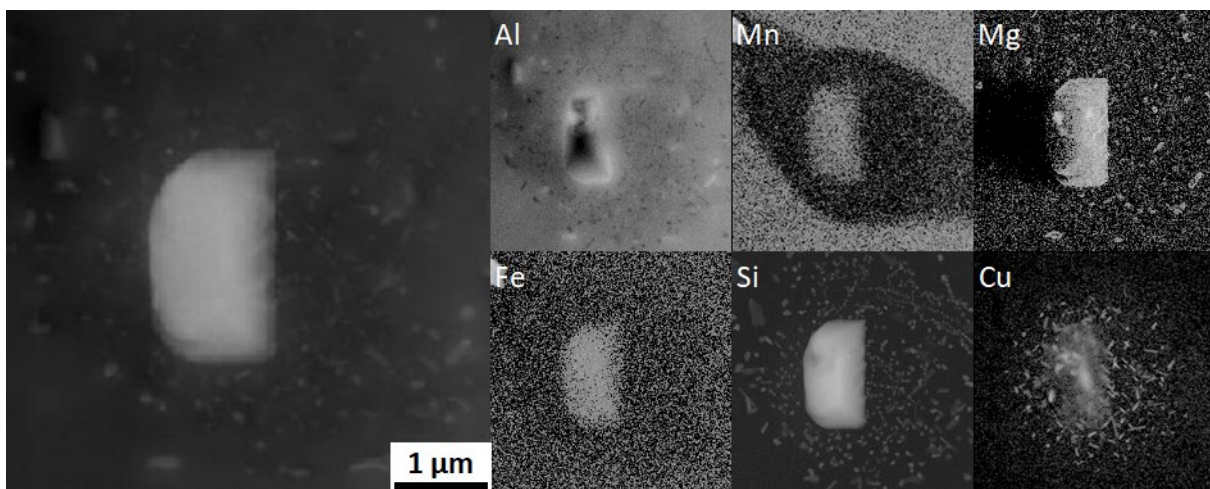


Abbildung 40: STEM-ADF-Aufnahmen und zugehörige EDX-Flächenanalyse von Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s auf 310 °C und anschließender He-Gasabschreckung. Dieser Ausschnitt entspricht der Abbildung 39.

Ausscheidung herum angeordnet sind. Ein weiterer Teil der Partikel besteht aus Al_2Cu . Diese sind in einem kleineren Radius von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ um die gröbere Si-Ausscheidung zu finden. Interessanterweise scheinen sich die Al-Cu- und Si-Partikel bevorzugt um größere Si-Ausscheidung zu bilden oder wie im LM erkennbar (siehe Abbildung 37, $310\text{ }^\circ\text{C}$) als lokale Partikelanhäufungen. Möglicherweise wurde in diesem Fall das Si-Partikel bei der Präparation nicht geschnitten, sodass auch dort ein größeres Si-Teilchen als Zentrum in der lokalen Anhäufung liegen könnte.

4.1.3 Korrelation zwischen Differential Scanning Calorimetry, Leitfähigkeit und Mikrostruktur

Die DSC-Versuche, sowie Untersuchungen der Leitfähigkeit und der Mikrostruktur haben deutliche Unterschiede zwischen den Legierungen $\text{Al Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$ und $\text{Al Mn}_{0,5}$ während des Erwärmens aus dem Gusszustand aufgezeigt. Das Legierungselement Mg hat folglich erhebliche Auswirkungen auf das Ausscheidungsverhalten einer 3xxx-Legierung.

$\text{Al Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$ besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie eine niedrig legierte Al-Mg-Si-Cu-Legierung. Sie weist einen leichten Si-Überschuss und einen relativ niedrigen Cu-Gehalt auf. Aus diesem Grund zeigt die DSC-Kurve von $\text{Al Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$ eine Reihe von Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen wie sie typischerweise auch in 6xxx-Legierungen vorkommen. Die Ausscheidungssequenz für Legierungen mit Si-Überschuss und niedrigem Cu-Gehalt wird z. B. bei MIAO und LAUGHLIN [103] angegeben als:

übersättigter Mischkristall \rightarrow GP Zonen \rightarrow nadelförmiges β''
 \rightarrow stäbchenförmiges β' \rightarrow lattenförmiges Q' \rightarrow $\beta + \text{Si}$

Diese Ausscheidungssequenz kann jedoch nur als Anhaltspunkt für mögliche auftretende Phasen in der untersuchten Legierung verwendet werden. In dieser Arbeit wird ein kontinuierliches Erwärmen aus dem Gusszustand betrachtet. Beim Ausscheidungsverhalten spielt der Ausgangszustand eine wichtige Rolle. Für die in der Literatur durchgeführten Untersuchungen von Ausscheidungsvorgängen werden zumeist bereits homogenisierte Werkstoffe verwendet (z. B. [103]).

Abbildung 41 zeigt einen Vergleich der DSC-Kurve von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit Ergebnissen von DSC-Erwärmexperimenten von OSTEN et al. [75]. Die dort untersuchten 6xxx-Legierungen sind in Bezug auf den Mg-Si-Cu-Gehalt (siehe Tabelle 9) ähnlich wie die hier untersuchte Legierung. Dabei dient der T4-Zustand als Referenzgrundlage, da er im Fall der Mg-Si-Cu-Ausscheidungen einen ähnlichen Ausgangszustand wie der Gusszustand darstellt. An den Kurven sind die durch OSTEN et al. identifizierten Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen gekennzeichnet.

Die verschiedenen Legierungen besitzen ein ähnliches Ausscheidungsverhalten. Allgemein zeigten die gewonnenen Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen eine gute Übereinstimmung mit den bei OSTEN et al. gekennzeichneten Phasen. So konnten in den entsprechenden Temperaturbereichen die metastabilen β'' - und β' -Phasen und die stabile β -Phase beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des Cu-Gehalts der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Si₁Mg_{0,8} von 0,142 bzw. 0,18 Ma.-% können bei diesen Legierungen auch metastabile Q-Mg-Si-Cu-Phasen auftreten. In der Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} wurden mittels EDX-Analyse bei 375 °C Mg-Si-Cu-haltige Teilchen identifiziert.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Al-Mg-Si-Legierungen und Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} ist im Temperaturbereich ab etwa 520 °C zu erkennen. Die Al-Mg-Si-Legierungen weisen dort einen reaktionsfreien Bereich auf. OSTEN et al. erklären die reaktionsfreien Bereiche damit, dass sich dort die Gleichgewichtsphase β -Mg₂Si vollständig auflöst. Die DSC-Kurve von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} weist dagegen in diesem Temperaturbereich eine endotherme (Auflösungs-) Reaktion auf. Das bedeutet, dass endotherme Reaktionen in der Legierung mit höherem Mn-Gehalt auch noch bei hohen Temperaturen bis 600 °C, also bis knapp unterhalb der Solidus-Temperatur, stattfinden. Aufgrund der stark ansteigenden Löslichkeit von Mn wird die endotherme Reaktion vermutlich durch eine teilweise Auflösung von Mn-Dispersoiden verursacht.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} im Vergleich zu Al-Mg-Si-Legierungen von Osten et al. [75].

Legierung	Zustand	Massenanteil der Legierungselemente in %					
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	Gusszustand	0,48	0,38	0,142	0,71	0,6	0,006
Al SiMg(A) [75]	T4	0,67	0,23	0,03	0,41	0,59	0,01
Al Si1Mg _{0,8} [75]	T4	0,85	0,33	0,18	0,06	0,77	0,009

An dieser Stelle sollte beachtet werden, dass OSTEN et al. zur Reduzierung der Restkrümmung der DSC-Kurven eine Entkrümmung durchgeführt haben [75]. Bei dieser Entkrümmung wird ein Polynom durch als reaktionsfrei angenommene Bereiche der DSC-Kurve gefittet. Dieses Polynom wird anschließend von der Kurve subtrahiert. Reaktionsfreie Bereiche werden dabei am Anfang und am Ende der Kurve definiert, sodass durch diese Entkrümmung am Ende der Kurve immer ein reaktionsfreier Bereich entsteht.

Die Überlagerung der Ausscheidungssequenz mit der Ausscheidung der Dispersoide beim Erwärmen aus dem Gusszustand stellt eine große Herausforderung dar. Die DSC-Kurve ist immer das Summensignal aller im Material ablaufenden Reaktionen, sodass

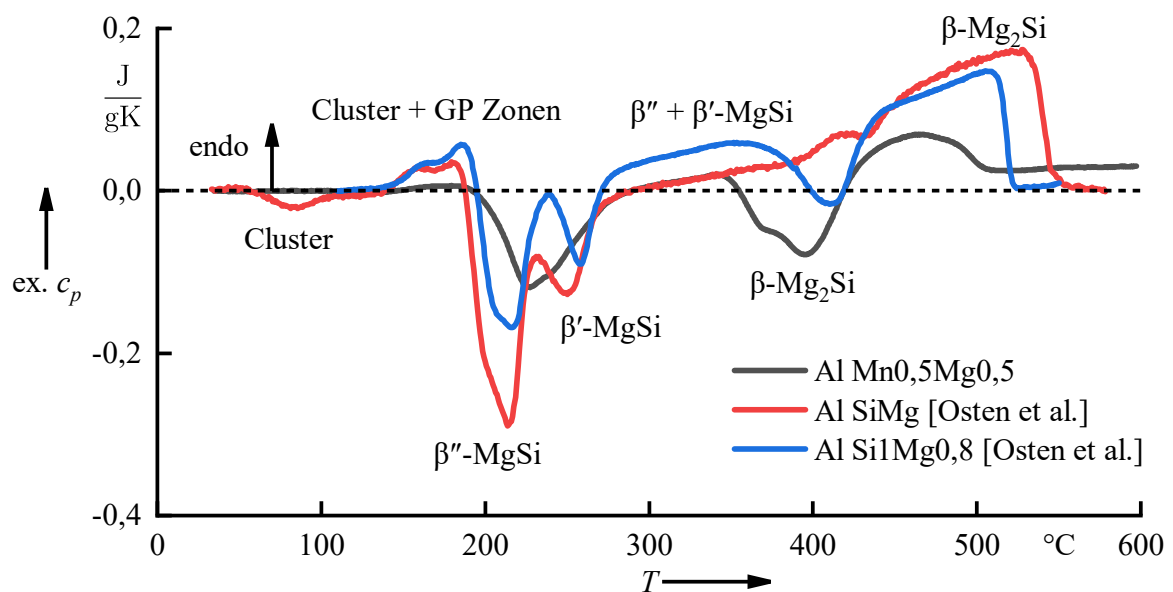


Abbildung 41: Vergleich der DSC-Kurven beim Erwärmen mit 0,01 K/s von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} (Gusszustand) mit verschiedenen Al-Mg-Si-Legierungen (T4). Gekennzeichnete Auflösungs- und Ausscheidungsreaktionen nach [75].

die Dispersoidausscheidungsreaktion von den anderen Reaktionen überlagert wird. Die oben beschriebene Ausscheidungssequenz der Mg-Si-Cu-haltigen Phasen erschwert also erheblich eine eindeutige Identifizierung der Dispersoidausscheidung. Die Idee zur Lösung dieser Herausforderung war, dass Dispersoide nur beim ersten Erwärmen aus dem Gusszustand ausgeschieden und durch folgende Wärmebehandlungsprozesse nicht mehr vollständig aufgelöst werden können. Die Ausscheidungssequenz der Mg-Si-Cu-Phasen müsste dagegen ein sehr ähnliches Verhalten vor und nach der Homogenisierung aufweisen. Ein Vergleich der DSC-Kurven vor und nach der Homogenisierung sollte dementsprechend den Nachweis einer Änderung der Ausscheidungsreaktion der Dispersoiden erbringen.

Die Auswertung der DSC-Kurven von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} vor und nach der Homogenisierung zeigt eine deutliche Änderung der exothermen Reaktion zwischen 350 und 400 °C. Beim Erwärmen aus dem Gusszustand ist in diesem Temperaturbereich ein exothermer Peak mit deutlicher Schulter an der linken Peak-Flanke zu erkennen. Nach der Homogenisierung ist diese Peak-Flanke verschwunden. Nur noch ein einzelner Peak ist zu erkennen. Das deutet auf die Ausscheidung von Dispersoiden beim Erwärmen aus dem Gusszustand in diesem Temperaturbereich hin.

Die Ergebnisse der DSC-Versuche der Legierung Al Mn_{0,5} unterscheiden sich deutlich von denen der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}, da aufgrund des fehlenden Mg keine Mg-Si-Ausscheidungssequenz beim Erwärmen auftritt. Dadurch ist die Anzahl der Reaktionspeaks deutlich reduziert. Die Mikrostrukturanalyse ergibt, dass bei der ersten exothermen Reaktion zwischen etwa 200 und 380 °C vermutlich überwiegend Si- und Al-Cu-Ausscheidungen gebildet werden (Abbildung 33 B bzw. Abbildung 40). Diese lösen sich mit steigender Temperatur wieder auf. Die zweite exotherme Reaktion kann zunächst nicht eindeutig zugeordnet werden. Es sind keine mikrostrukturellen Änderungen im LM zu erkennen. Aufgrund des Temperaturbereichs (von etwa 410 bis 500 °C) wird jedoch die Ausscheidung von Dispersoiden vermutet. Zur Überprüfung der Annahme wurde deshalb auch bei dieser Legierung ein Erwärmen des homogenisierten Zustands durchgeführt. Nach der Homogenisierung sind keine exothermen Reaktionen mehr zu erkennen. Möglicherweise scheiden sich die Al-Cu- und Si-Phasen erneut bereits während des Abkühlens von der Homogenisierungstemperatur aus. Ebenso sind keine Ausscheidungsreaktionen im Temperaturbereich der

Dispersoidausscheidung zu erkennen. Die vorherige Vermutung, dass die zweite exotherme Reaktion eine Dispersoidausscheidung beinhaltet, wird somit bestätigt. Ähnlich wie bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} kann auch hier eine endotherme Reaktion bis hin zu hohen Temperaturen selbst nach der Homogenisierung festgestellt werden. Vermutlich liegt auch hier eine Auflösung bzw. Vergröberung von Dispersoiden vor.

Die Überlagerung von Reaktionen im Messsignal stellt eine Herausforderung für die Auswertung der DSC-Daten dar. Da sich das Messsignal aus den Summen aller auftretenden thermischen Effekte zusammensetzt, geben die Peaks in einer DSC-Kurve nicht unmittelbar die mikrostrukturellen Änderungen innerhalb des Materials wieder. Deshalb kann die Messung der elektrischen Leitfähigkeit als weitere Analysemethode zur Charakterisierung mikrostruktureller Änderungen dienen. Bei diesem Verfahren wird insbesondere die elementspezifische Abhängigkeit der Leitfähigkeit ausgenutzt. So können Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der gebildeten Ausscheidungen getroffen werden. Nach [72] hat Mn mit etwa 30 nΩm/Ma.-% von den für die untersuchten Legierungen verwendeten Legierungselementen den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit. Die ebenfalls gut löslichen Legierungselemente Si, Mg und Cu liegen mit etwa 7 bis 3 nΩm/Ma.-% deutlich darunter [72]. Die Wirkung von Fe ist aufgrund der geringen maximalen Löslichkeit vernachlässigbar [15]. Der Anstieg der Leitfähigkeit wird also hauptsächlich durch eine Abnahme der Konzentration an Mn im Al-Mischkristall d. h. durch die Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden verursacht.

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit beim Erwärmen aus dem Gusszustand und nach der Homogenisierung ist bei beiden Legierungen sehr ähnlich. Beim Erwärmen des Gusszustands mit 0,01 K/s ist der Anstieg der Leitfähigkeit ab etwa 370 °C am größten. Sie steigt bis zu ihrem Maximum bei etwa 460 °C an und nimmt anschließend wieder leicht ab. Nach vorheriger Überlegung kann die Starttemperatur von 370 °C dem Beginn der Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden zugeordnet werden. Das wird dadurch bestätigt, dass diese Temperatur sehr gut mit der Temperatur der exothermen Dispersoidausscheidung in der DSC-Kurve übereinstimmt. Die leicht abfallende Leitfähigkeit ab 460 °C spricht dafür, dass ein Teil des Mn wieder in Lösung geht und somit eine Auflösung und Vergröberung der Dispersoide zu beobachten ist. Auch hier

stimmen die Starttemperaturen der Auflösung mit denen der endothermen Reaktionen bei hohen Temperaturen der DSC-Kurve überein.

Neben den Gemeinsamkeiten der Leitfähigkeitsverläufe beim Erwärmen aus dem Gusszustand sind zwei Unterschiede zwischen den Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} zu erkennen. Zum einen weist die Legierung Al Mn_{0,5} eine etwas höhere absolute Leitfähigkeit auf, die vermutlich durch den höheren Legierungsgehalt der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} verursacht wird. Zum anderen ist ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zwischen 190 und 250 °C zu erkennen. Dieser Zunahme kann auf die Ausscheidung der metastabilen Mg-Si-Cu-Phasen und der damit verbundenen Abnahme an gelöstem Mg, Si und Cu im Al-Mischkristall zurückgeführt werden.

Vergleichend betrachtet ist die absolute Leitfähigkeit nach der Homogenisierung deutlich höher als im Gusszustand. Hier sind über einen großen Temperaturbereich keine Änderungen der Leitfähigkeit zu beobachten. Die Homogenisierung wurde bei hoher Temperatur über einen langen Zeitraum (550 °C 24 h) durchgeführt. Dies führt zur Bildung grober Dispersoide und Einformung der Primärausscheidungen. Beide Phasen binden den Großteil des Mn aus der Legierung, woraus die hohe absolute Leitfähigkeit resultiert. Die groben Teilchen können nur durch sehr hohe Temperaturen wieder aufgelöst werden. Dies ist in einer Abnahme der Leitfähigkeit ab etwa 490 °C zu erkennen. Diese Aussage wird durch die übereinstimmenden endothermen Reaktionen in den DSC-Kurven beider Legierungen desselben Zustands bestätigt. Auch nach der Homogenisierung ist die absolute Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5} höher als die Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}.

Die Untersuchungen der Mikrostruktur zeigten darüber hinaus, dass beim Erwärmen aus dem Gusszustand in den Primärausscheidungen eine Erhöhung des Si-Gehalts stattfindet. Der Einfluss dieser Reaktion auf das DSC-Messsignal kann zurzeit nicht abgeschätzt werden, da diese Transformation vermutlich stark von anderen Reaktionen überlagert wird. Es ist jedoch anzunehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit nur geringfügig beeinflusst wird. Si hat eine vernachlässigbare Auswirkung auf die

Leitfähigkeit und Mn und Fe bleiben während der Reaktion in den Primärausscheidungen gebunden. Durch die Diffusion des Si könnten jedoch der Bereich um die Primärausscheidungen an Si verarmen und zur Ausbildung von PFZ führen [56].

Die bisherigen Ergebnisse der DSC, der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und der Metallographie zu den beiden untersuchten Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} sowie die Einordnung in die einschlägigen Literaturquellen sind in Abbildung 42 zusammengefasst. In der Abbildung sind identifizierten Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen den DSC-Kurven und Leitfähigkeitsmessungen zugeordnet. Es ist jeweils das Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s dargestellt. Phasenbezeichnungen oberhalb der gestrichelten Linie geben Auflösungs- und unterhalb der Linie Ausscheidungsreaktionen an. Diese Darstellung dient zur Orientierung für das folgende Kapitel, in der die Abhängigkeit der hier dargestellten Reaktionen von der Erwärmgeschwindigkeit untersucht wird.

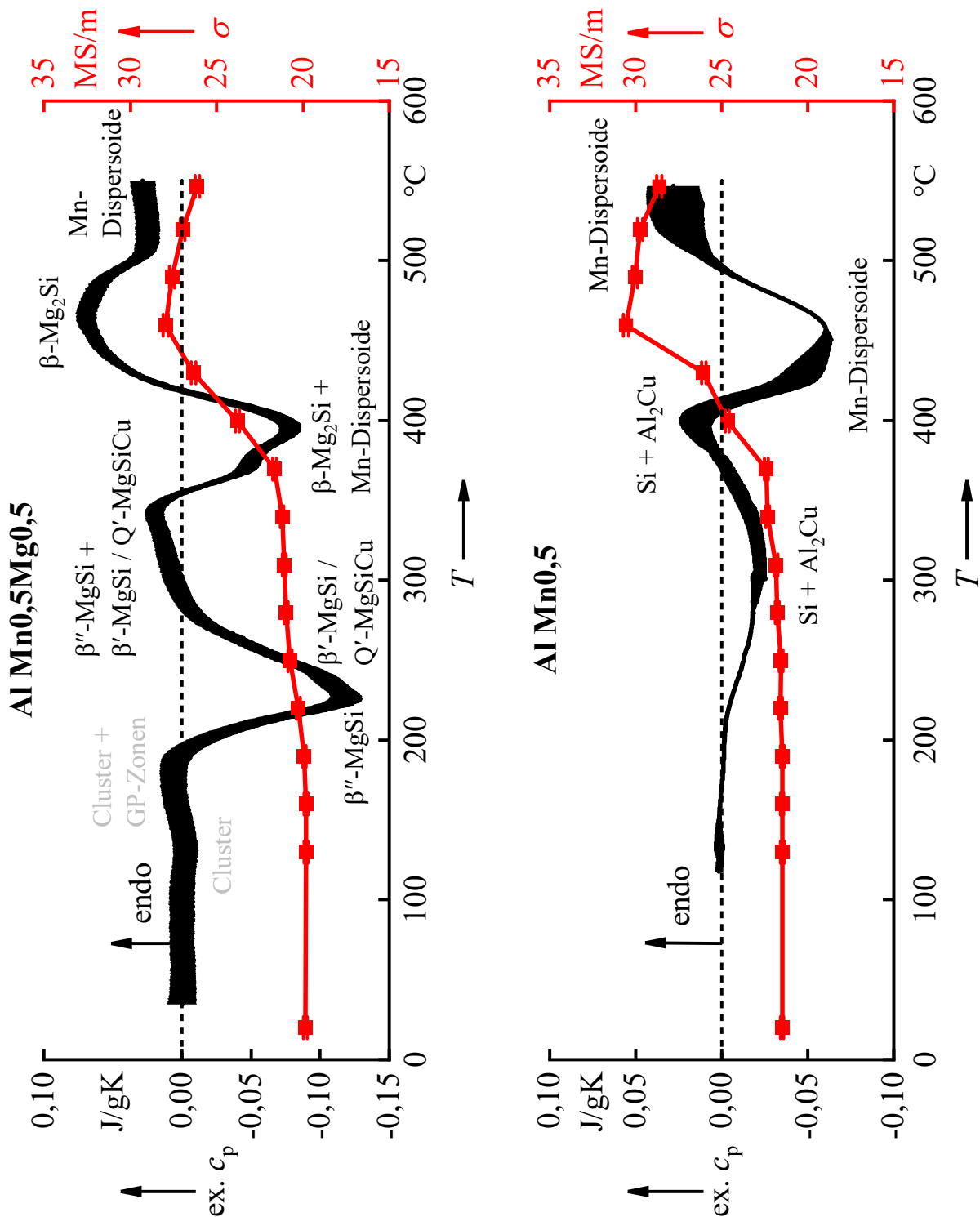


Abbildung 42: Zuordnung identifizierter Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen zu den DSC-Kurven und Leitfähigkeitsmessungen der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} beim Erwärmen mit 0,01 K/s aus dem Gusszustand.

4.2 Kinetik der Dispersoidbildung

Die Untersuchung der Kinetik (gr. κίνησις *kinesis* „Bewegung“) soll Aufschlüsse über die Zeitabhängigkeit der Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge beim Erwärmen der untersuchten Legierungen aus dem Gusszustand geben. Im vorhergehenden Kapitel wurden langsame Erwärmprozesse mit starkem Bezug zur üblichen Erwärmgeschwindigkeit bei der Homogenisierung untersucht. Durch die Variation der Erwärmgeschwindigkeit und der in-situ Analyse mittels DSC und LFA können neue Erkenntnisse über den Einfluss der Prozessparameter gewonnen werden. Der Fokus liegt dabei auf der Änderung der Reaktionsintensität und -temperaturen.

4.2.1 Untersuchung der Kinetik mittels Differential Scanning Calorimetry

Abbildung 43 zeigt DSC-Erwärmkurven der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} in einer großen Bandbreite an Erwärmgeschwindigkeiten von 0,001 K/s bis 2 K/s. Das entspricht dem Erwärmen von Raumtemperatur bis 550 °C in etwa 4,5 Minuten für die schnellste Geschwindigkeit bis in etwa 6 Tagen für die langsamste Geschwindigkeit. Charakteristische Peaks sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Dabei stehen die Großbuchstaben für eine endotherme Auflösungsreaktion und die Kleinbuchstaben für eine exotherme Ausscheidungsreaktion. Tabelle 10 gibt eine Übersicht für die an den Reaktionen beteiligten Phasen.

Tabelle 10: Zuordnung der charakteristischen DSC-Peaks zu den an der Reaktion beteiligten Phasen. Großbuchstaben entsprechen Auflösungs-, Kleinbuchstaben Ausscheidungsreaktionen.

Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}			Al Mn _{0,5}		
Typ	Peak DSC-Kurve	beteiligte Phase(n)	Typ	Peak DSC-Kurve	beteiligte Phase(n)
IV	A	Cluster + GP-Zonen	VI	a	Si + Al ₂ Cu
IV	b	β''-MgSi β'-/Q'-MgSi(Cu)	VI	B	Si + Al ₂ Cu
IV	C	β''-MgSi β'-/Q'-MgSi(Cu)	V	c	Mn-Dispersoide
IV	d	β-Mg ₂ Si	V	D	Mn-Dispersoide
V	e	Mn-Dispersoide			
IV + V	F	β-Mg ₂ Si Mn-Dispersoide			

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Erwärmgeschwindigkeit eine Verschiebung der Reaktionen zu höheren Temperaturen stattfindet. Interessanterweise treten einige Peaks erst bei langsamer Erwärmgeschwindigkeit deutlich hervor, bzw. werden mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit unterdrückt. Sehr deutlich wird dies beispielsweise an den letzten endothermen Reaktionen in beiden Legierungen (Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} - Peak F und Al Mn_{0,5} - Peak D). Diese Auflösungsreaktionen sind bei langsamster Geschwindigkeit sehr ausgeprägt und bei schnellster Geschwindigkeit in beiden Legierung fast vollständig unterdrückt. Einige Peaks verändern ihre Form, sie werden z. B. mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit deutlich breiter.

Die Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zeigt beim Erwärmen aus dem Gusszustand eine Reihe unterschiedlicher Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen. Der erste endotherme Peak A (Cluster + GP-Zonen) wird erst mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit sichtbar und anschließend immer deutlicher ausgeprägt. Bei der folgenden exothermen Reaktion Peak b sind mindestens zwei Reaktionsanteile zu erkennen (β'' -MgSi + β' -/Q'-MgSi(Cu)). Das ist besonders bei der langsamsten Erwärmgeschwindigkeit (0,001 K/s)

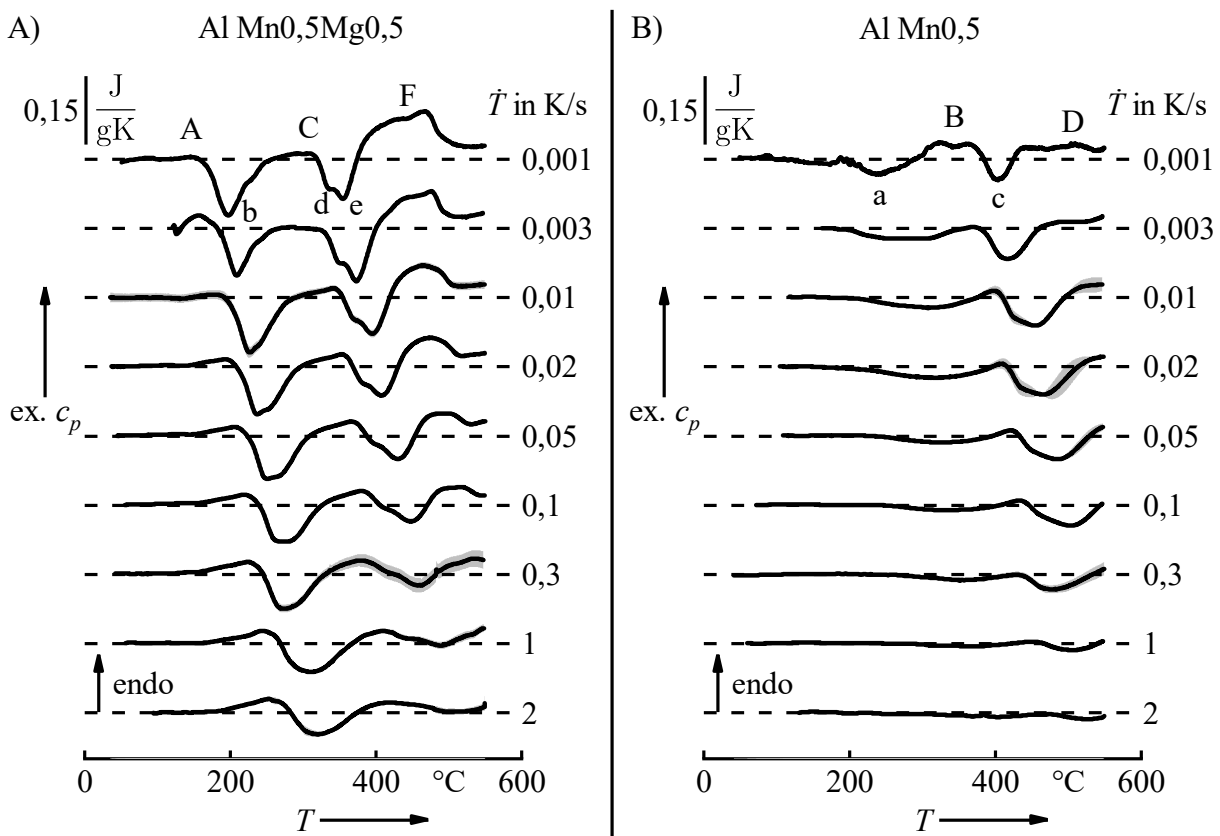


Abbildung 43: In-situ DSC-Erwärmkurven aus dem Gusszustand von A) Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und B) Al Mn_{0,5} mit verschiedenen Erwärmgeschwindigkeiten \dot{T} .

der Fall. Die Form des Ausscheidungspeaks ändert sich mit steigendem Erwärmgeschwindigkeit zu einer breiteren Form. Die anschließende endotherme Reaktion Peak C (β'' -MgSi + β' -/Q'-MgSi(Cu)) wird ähnlich wie Peak A erst bei schnelleren Erwärmgeschwindigkeiten deutlich erkennbar und zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die folgenden exothermen Peaks, Peak d (β -Mg₂Si) und Peak e (Mn-Dispersoide), weisen eine sehr starke Beeinflussung durch die Kinetik auf. Deutlich ist eine Trennung und ausgeprägte Doppelpeak-Form bei langsamen Erwärmgeschwindigkeiten zu erkennen. Dagegen sind diese Peaks bei höchster Erwärmgeschwindigkeit fast vollständig unterdrückt. Ebenso stark wird die letzte endotherme Reaktion Peak F (Mn-Dispersoide) durch die Kinetik beeinflusst. Die Intensität und Fläche (also die Reaktionsenthalpie) dieses Peaks macht bei langsamster Erwärmung einen großen Anteil der gesamten DSC-Kurve aus. Durch die Verschiebung zu höheren Temperaturen wird dieser Peak jedoch immer stärker unterdrückt und ist bei höchster Erwärmgeschwindigkeit (2 K/s) fast vollständig verschwunden.

Auch in der Legierung Al Mn_{0,5} (siehe Abbildung 43B) werden eine Reihe verschiedener Reaktionen beim Erwärmen aus dem Gusszustand und deutliche Änderungen durch die Variation der Erwärmgeschwindigkeit sichtbar. Die erste exotherme Reaktion Peak a (Si + Al₂Cu) zeigt einen sehr flachen Verlauf über einen weiten Temperaturbereich. Dabei wird die Reaktion mit steigender Erwärmgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben und verliert zunehmend an Intensität. Der anschließende endotherme Peak B (Si + Al₂Cu) ist bis auf die langsamste Erwärmgeschwindigkeit nur sehr schwach ausgeprägt. Dagegen ist die folgende exotherme Reaktion Peak c (Mn-Dispersoide) sehr deutlich ausgebildet, zeigt aber eine starke Abhängigkeit von der Erwärmgeschwindigkeit. Beispielsweise wird dies an der hohen Standardabweichung in den Peakflanken und der zwischen 0,1 und 1 K/s unerwarteten Verschiebung des Peakmaximums deutlich. Bei höchster Erwärmgeschwindigkeit wird Peak c fast vollständig unterdrückt. Ähnlich wie die endotherme Hochtemperaturreaktion Peak F in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} wird auch Peak D (Mn-Dispersoide) in Al Mn_{0,5} sehr stark von der Kinetik beeinflusst. Während diese Reaktion bei langsamster Erwärmgeschwindigkeit noch sehr ausgeprägt ist, wird diese bereits bei 0,1 K/s fast vollständig unterdrückt.

4.2.2 Untersuchung der Kinetik mittels Laser Flash Analyse

In Abbildung 44 werden die Ergebnisse der LFA-Messungen der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} beim Erwärmen aus dem Gusszustand dargestellt. Wie in Kapitel 3.6.4 beschrieben, wurden die ursprünglich ermittelten Temperaturleitfähigkeitsmesswerte in elektrische Leitfähigkeiten bezogen auf 20 °C umgerechnet. Die Erwärmgeschwindigkeiten variieren von 0,001 bis 1 K/s. Die Kurven sind von oben nach unten in aufsteigender Erwärmgeschwindigkeit angeordnet. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse sind ex-situ Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Wirbelstrom für die Erwärmgeschwindigkeiten 0,01 K/s und 1 K/s mit angegeben. Beim Erwärmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit 0,001 K/s konnten Messungen nur bis etwa 455 °C durchgeführt werden. Bei höheren Temperatur kam es zur Delamination der Graphitschicht. Die Probenoberfläche zeigte anschließend eine deutlich sichtbare graue Verfärbung. Untersuchungen der Oberfläche einer Al-Mg-Si-Legierung ergaben, dass sich an der Oberfläche, bis zu einige 10 µm große, Ausscheidungen der β -Mg₂Si-Phase bilden können. Vermutlich bewirkt ein sehr langsames Erwärmen ein starkes Wachstum dieser Ausscheidungen ggf. auch aus der Oberfläche heraus, was zum Ablösen der Graphitschicht führt. Aufgrund des fehlenden Mg kam es deshalb bei der Legierung Al Mn_{0,5} nicht zur Delamination. Bei 1 K/s führte der starke „thermal lag“ zu einer Verschiebung der Kurve von etwa 40 K, siehe Kapitel 3.6.3. Ein Schmelzen der Probe sollte verhindert werden, weshalb bei 1 K/s die etwas niedrigeren maximalen Temperaturen von 510 °C (statt 550 °C) nicht überschritten wurden.

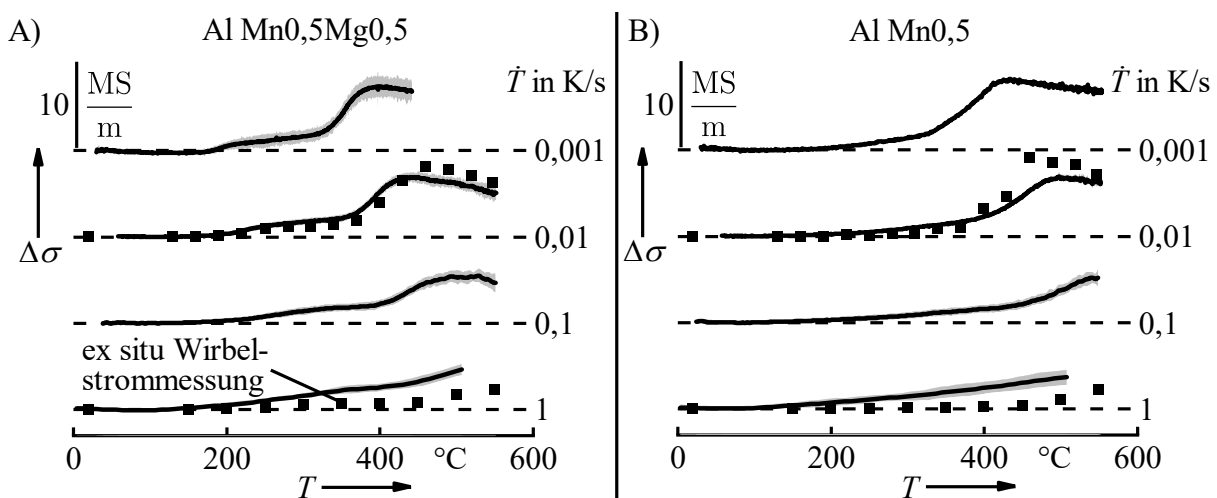


Abbildung 44: In-situ LFA-Erwärmkurven aus dem Gusszustand von A) Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und B) Al Mn_{0,5} mit verschiedenen Erwärmgeschwindigkeiten \dot{T} .

Tabelle 11: Maximale Leitfähigkeitsänderungen beim Erwärmen aus dem Gusszustand von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} in Abhängigkeit von der Erwärmgeschwindigkeit (siehe Abbildung 44).

Erwärmgeschwindigkeit in K/s	max. Leitfähigkeitsänderung in MS/m (Temperatur)	
	Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	Al Mn _{0,5}
0,001	7,4 (410 °C)	8,2 (430 °C)
0,01	6,9 (440 °C)	6,9 (498 °C)
0,1	5,5 (530 °C)	5,2 (540 °C)
1 (nur bis 510°C)	4,6 (508 °C)	3,6 (508 °C)

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der DSC ist eine Verschiebung des Leitfähigkeitsanstiegs mit steigender Erwärmgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen zu erkennen. In Tabelle 11 sind die maximalen Leitfähigkeitsänderungen je Erwärmgeschwindigkeit angegeben. Die Temperatur der Peaklage ist in Klammern ergänzt. Bei einer Erwärmgeschwindigkeit von 1 K/s wird das Maximum der Leitfähigkeitsänderung bis 510 °C nicht erreicht, sodass bei dieser Erwärmgeschwindigkeit nur bedingt eine Aussage getroffen werden kann.

Die absoluten Werte der Maxima sind in beiden Legierungen ähnlich, nur bei langsamster Erwärmung von 0,001 K/s ist die Änderung in Al Mn_{0,5} etwas höher als in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}. Die Maxima der Leitfähigkeitsänderungen in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} – insbesondere bei 0,01 K/s – werden bei signifikant niedrigeren Temperaturen erreicht. Der Vergleich der Leitfähigkeitsänderung von ex-situ Wirbelstrom- und LFA-Messungen zeigt für die Erwärmgeschwindigkeit von 0,01 K/s eine große Übereinstimmung. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei 1 K/s deutliche Unterschiede: Der Leitfähigkeitsanstieg beginnt bei der LFA-Messung bei deutlich tieferen Temperaturen; auch wird bei der LFA-Messung eine höhere absolute Änderung der Leitfähigkeit erzielt.

In Abbildung 45 werden jeweils die DSC- und die abgeleiteten LFA-Kurven – letztere auf nach unten zunehmender Achse – für die Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} beim Erwärmen aus dem Gusszustand gegenübergestellt. Ein Verlauf der LFA- und DSC-Kurven unterhalb der gestrichelten Nulllinie zeigt, dass Ausscheidungsreaktionen überwiegen bzw. ein Verlauf der Kurven oberhalb dieser

Linie bedeutet, dass Auflösungsreaktionen dominieren. Zur Kennzeichnung der charakteristischen Peaks sind wie in Abbildung 43 an den DSC-Kurven Buchstaben angetragen.

Die DSC-Kurven und die abgeleiteten LFA-Kurven enthalten in weiten Bereichen ähnliche Reaktionspeaks. Jedoch unterscheiden sich einige Peaks hinsichtlich der Intensität und des Temperaturbereiches. So sind beim Erwärmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} Peak A und C nur in der DSC-Kurve zu erkennen. Die Peaks b und F sind in der LFA-Kurve sichtbar, erscheinen dagegen in der DSC-Kurve deutlich ausgeprägter. Der Peak e weist in der LFA-Kurve die höchste Intensität auf. Die deutliche Schulter an der Peakflanke (Peak d) ist jedoch auch nur in der DSC-Kurve sichtbar. Sowohl LFA- als auch DSC-Kurven deuten am Ende des Erwärmens auf eine nicht abgeschlossene Auflösungsreaktion hin.

Auch in der Legierung Al Mn_{0,5} unterscheiden sich einige der Peaks innerhalb der Messungen mit der LFA- oder der DSC-Methode. Peak a und B sind nur im DSC-Messsignal deutlich ausgeprägt. Dagegen ist Peak c auch in der LFA-Kurve sehr gut zu erkennen. Interessanterweise ist dieser Peak im Temperaturbereich auffällig deutlich zum DSC-Signal verschoben. Insbesondere beginnt die Ausscheidungsreaktion c bei 0,001 K/s in der LFA-Kurve bei etwa 310 °C, wohingegen diese im DSC-Signal erst bei

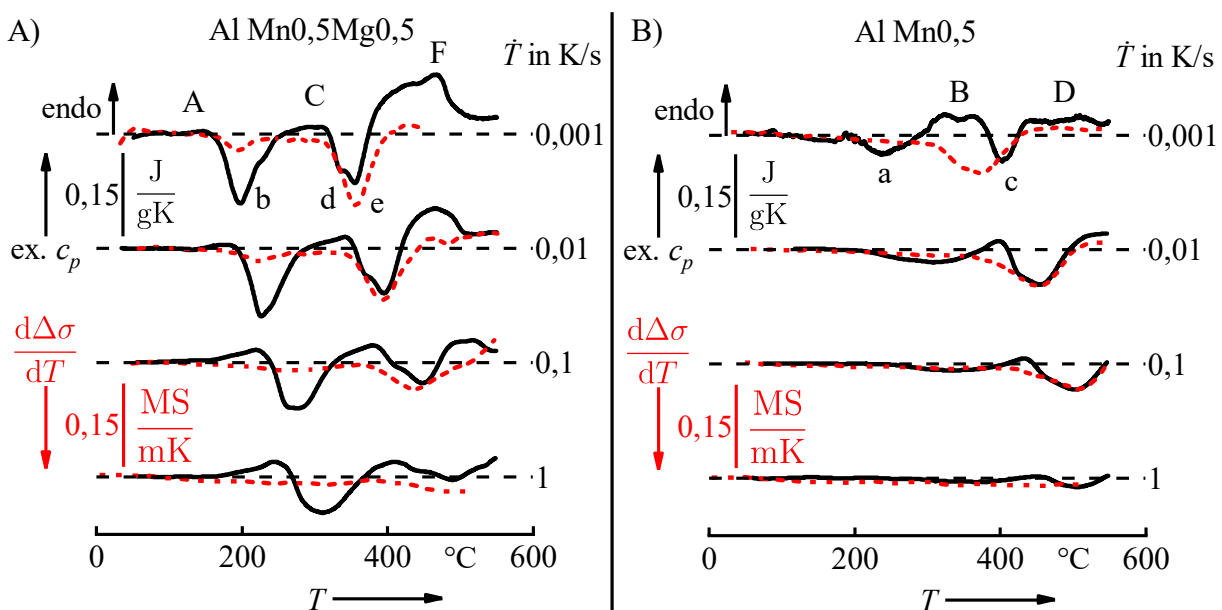


Abbildung 45: Vergleich der DSC- mit der Ableitung der in-situ LFA-Erwärmkurven aus dem Gusszustand von A) Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und B) Al Mn_{0,5} mit verschiedenen Erwärmgeschwindigkeiten \dot{T} .

etwa 385 °C beginnt. Ebenso wie bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} deuten auch bei der Legierung Al Mn_{0,5} sowohl LFA- als auch DSC-Kurve am Ende des Erwärmens auf nicht abgeschlossene Auflösungsreaktionen hin.

4.2.3 Korrelation zwischen Differential Scanning Calorimetry und Leitfähigkeitsmessungen mittels Laser Flash Analyse

Die Ergebnisse der DSC-Versuche mit unterschiedlichen Erwärmgeschwindigkeiten verdeutlichen die besonderen Herausforderungen, die sich aus der Untersuchung von Erwärmprozessen mittels DSC ergeben. Das Messsignal der DSC ist ein Summensignal, das die vielen gleichzeitig ablaufenden Vorgänge durch Ausscheidung und Auflösung verschiedener Phasen darstellt. Dadurch kommt es beim Erwärmen zu einer starken Überlagerung von verschiedenen Reaktionsanteilen. Das wird in zwei Beispielen in Abbildung 43 für beide Legierungen deutlich:

In der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} wird dem Peak A, ersichtlich in Abbildung 43A, die Auflösung von Mg-Si-Clustern oder GP-Zonen zugeordnet. Der Peak A ist bei langsamster Erwärmgeschwindigkeit kaum zu erkennen. Mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit ist diese Reaktion immer deutlicher sichtbar. Die endotherme Auflösung einer Phase, die offensichtlich im Ausgangszustand vorhanden ist, müsste jedoch bei langsamster Erwärmgeschwindigkeit am stärksten ausgeprägt sein. Das bedeutet, dass bei langsameren Geschwindigkeiten gleichzeitig eine exotherme Reaktion bei derselben Temperatur abläuft, die dann später die endotherme Reaktion interferiert.

Das zweite Beispiel ist anhand des Peaks c der Legierung Al Mn_{0,5} in Abbildung 43B zu erkennen. Dieser Peak kann der Ausscheidung von Dispersoiden zugeordnet werden und ist bei langsamster Kühlgeschwindigkeit noch schwach ausgebildet. Mit zunehmender Erwärmgeschwindigkeit steigt die Intensität der Ausscheidungsreaktion zuerst an und wird anschließend ab etwa 0,05 K/s zunehmend unterdrückt. Auch hier steht die Beobachtung im DSC-Messsignal im Gegensatz zur Erwartung. Demnach müsste eine exotherme Ausscheidungsreaktion beim langsamen Erwärmen stärker ausgeprägt sein, da mehr Zeit für notwendige Diffusionsvorgänge besteht. Vermutlich wird deshalb auch hier die exotherme Ausscheidungsreaktion durch eine endotherme Auflösungsreaktion (vermutlich Peak B) überlagert.

Eine Schwierigkeit bei der Interpretation dieser stark überlagerten Reaktionen ist beispielsweise eine verlässliche Bestimmung von charakteristischen Umwandlungstemperaturen oder die quantitative Auswertung der Reaktionsenthalpie. Eine Möglichkeit zur Interpretationshilfe ist die Untersuchung einer großen Bandbreite von Erwärmungsgeschwindigkeiten. Dadurch lässt sich abschätzen, ob eine Überlagerung von Messsignalen vorliegt und welchen Einfluss diese auf die Ausscheidungskinetik hat. Außerdem können hierdurch wichtige Ergebnisse gewonnen werden, die der Anpassung von Wärmebehandlungsprozessen dienen, um beispielsweise beim Erwärmen gezielt eine Ausscheidungsphase zu unterdrücken.

Dennoch bleibt bei dieser Methode das Problem der Reaktionsüberlagerung. Wenn möglich, sollte deshalb ein Vergleich mit einer Technologie zur in-situ Messung einer anderen physikalischen Eigenschaftsänderung als Hinweis auf mikrostrukturelle Änderung genutzt werden. Diese sind beispielsweise Dilatometrie [104], Leitfähigkeitsmessung [104], Thermopower [104] oder Beugung von Synchrotronstrahlung [105]. In dieser Forschungsarbeit wurde die in-situ Messung der Leitfähigkeit mittels LFA verwendet.

Der Vorteile der Leitfähigkeitsmessung mittels LFA ist – ebenso wie bei ex-situ Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mittels Wirbelstrom, dass die Leitfähigkeitsänderung stark vom Mn-Gehalt im übersättigten Al-MK abhängig ist. Mit lediglich einem Hauptanstieg bzw. -abfall der Leitfähigkeit weisen die LFA-Kurven dadurch einen einfacheren Verlauf als die DSC-Kurven auf. Eine Abgrenzung zur deutlich schwächeren Ausscheidungsreaktion Mg-, Si- oder Cu-haltiger Phasen ist leicht zu erkennen. Dadurch kann eine direkte Aussage über Ausscheidungs- bzw. Auflösungsreaktionen der Mn-haltigen Dispersoide getroffen werden.

Der Peak der Leitfähigkeitskurve entspricht dem höchsten Dispersoidvolumengehalt, der während des Erwärmens aus dem Gusszustand erreicht wird [8]. Für eine hohe Kriechbeständigkeit, bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit ist das ein Zustand, der für die späteren Eigenschaften als elektrischer Leiter in langzeitstabilen Verbindungen von großer Bedeutung ist. Durch die in-situ LFA-Untersuchung können die Eigenschaften effektiv für beide Legierungen und verschiedene Erwärmungsgeschwindigkeiten verglichen werden.

Abbildung 46A zeigt die maximale Leitfähigkeitsänderung (maximaler Dispersoidvolumengehalt) in Abhängigkeit von der Erwärmgeschwindigkeit. Die Ergebnisse der schnellsten Erwärmgeschwindigkeit (1 K/s) sind aufgrund der unvollständigen Ausscheidung nicht dargestellt. Insgesamt nimmt die maximale Leitfähigkeitsänderung und somit der höchstmögliche Volumengehalt der Dispersoide beim Erwärmen mit steigender Erwärmgeschwindigkeit deutlich ab. Die höchste Leitfähigkeitsänderung wird in der Legierung Al Mn_{0,5} bei der niedrigsten Erwärmgeschwindigkeit von 0,001 K/s erzielt. Aufgrund des gleichen Mn-Gehalts in beiden Legierungen liegen die Leitfähigkeitsänderungen von Al Mn_{0,5} und Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} sehr dicht beieinander. Wie in Abbildung 46B zu erkennen, ist die Peaktemperatur bei 0,01 K/s in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit 440 °C etwa 60 K niedriger als in Al Mn_{0,5}. Vermutlich spielen bei dieser Erwärmgeschwindigkeit die unterschiedlichen Keimbildungsprozesse für Dispersoide eine besondere Rolle. Bei dieser Erwärmgeschwindigkeit bilden die Mg-Si-Vorstufen geeignete Keimstellen für eine Dispersoidausscheidung in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} bei signifikant niedrigeren Temperaturen. Bei einer niedrigeren Erwärmgeschwindigkeit (0,001 K/s) sind die geeigneten Mg-Si-Vorstufen eventuell bereits zu grob oder aufgelöst. Bei hohen Erwärmgeschwindigkeiten (0,1 K/s) sind die geeigneten Mg-Si-Vorstufen eventuell zu klein oder vollständig unterdrückt. Bei letztgenannter Erwärmgeschwindigkeit ist die maximale Leitfähigkeitsänderung in beiden Legierungen nahezu identisch. Deshalb ist daraus zu schließen, dass die Keimbildung für die Starttemperatur der Ausscheidung, nicht aber für den maximalen Volumengehalt an Dispersoiden verantwortlich ist.

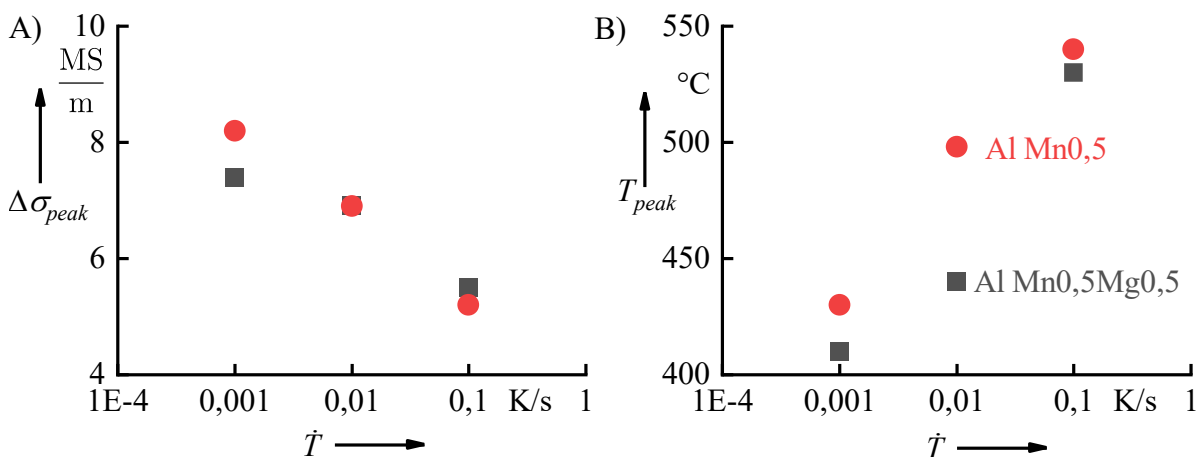


Abbildung 46: A) Maximale Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_{peak}$ und B) entsprechende Peaktemperatur T_{peak} beim Erwärmen aus dem Gusszustand von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} in Abhängigkeit von der Erwärmgeschwindigkeit \dot{T} .

Neben der Beurteilung des Volumengehalts von Mn-haltigen Ausscheidungen in Aluminiumlegierungen bietet die LFA eine neuartige Methode zur Interpretation und Validierung von DSC-Ergebnissen. Die Ableitung der LFA-Kurve gibt an, wie stark sich die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur ändert. Sie ist somit ein Maß für die Intensität der ablaufenden Ausscheidungs- bzw. Auflösungsreaktionen. Dementsprechend gibt der Hauptpeak der abgeleiteten LFA-Kurve Aufschlüsse über die Intensität der Dispersoidausscheidungsreaktion. In Abbildung 45A sind die Ausscheidungen der Dispersoide und der β -Mg₂Si-Phase in den Peaks d und e überlagert. Durch die Ableitung der LFA-Kurve kann nun die Ausscheidung der Dispersoide dem Peak e der DSC-Kurve zugeordnet werden. Des Weiteren kann man erkennen, dass der Peak F vermutlich überwiegend aus der Mg₂Si-Auflösung resultiert. Die Dispersoidauflösungsreaktion findet etwa ab der Unstetigkeit im Peak F – dem Übergang des Peaks zur kontinuierlichen endothermen Reaktion – statt und dauert bis zum Ende an.

Ähnlich wie bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} ist auch in der Legierung Al Mn_{0,5} eine sehr gute Übereinstimmung des Dispersoidausscheidungspeaks der LFA- mit der DSC-Kurve zu erkennen (siehe Abbildung 45B). Somit kann dem Peak c zweifellos die Dispersoidausscheidung zugeordnet werden. Besonders interessant ist hier, dass die starke Überlagerung von Peak c mit Peak B zu einer deutlichen Verschiebung der Starttemperaturen der Dispersoidausscheidung zwischen LFA- und DSC-Kurve führt. Außerdem wird dadurch bei der langsamsten Erwärmgeschwindigkeit (0,001 K/s) das Ausscheidungsmaximum von Peak c in der LFA- und in der DSC-Kurve um etwa 30 K verschoben. Da die Auflösung von Si- und Al-Cu-Phasen von Peak B keinen oder einen sehr geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat, erlaubt die LFA-Methode, im Gegensatz zur DSC, die Bestimmung der tatsächlichen Ausscheidungstemperatur der Dispersoide. Der Beginn der endothermen Auflösungsreaktion (Peak D) zeigt dagegen eine sehr gute Übereinstimmung von DSC- und LFA-Kurve. Neben der Dispersoidauflösung wurden durch die angewandten Methoden keine weiteren Reaktionen in diesem Bereich festgestellt.

5 Angepasste Wärmebehandlung zur Dispersoidausscheidung

Ziel der Untersuchungen beim Erwärmen aus dem Gusszustand war ein tiefergehendes Wissen über die Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden in Al-Mn-Fe-Si(-Mg)-Legierungen zu erhalten. Die zuvor beschriebenen Erkenntnisse sollen dazu dienen, die Wärmebehandlung der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach dem Gießen so anzupassen, dass, anders als beim konventionellen Homogenisieren, eine möglichst kriechfeste Aluminiumlegierung erzeugt wird. In einem nächsten Schritt ist es nun möglich in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und zum Vergleich auch in Al Mn_{0,5} einen hohen Volumengehalt sehr feiner Dispersoide und eine deutliche Steigerung der Festigkeit zu erzielen. Durch die damit verbundene geringe Konzentration von Mn im Al-Mischkristall wird außerdem eine erhöhte Leitfähigkeit sichergestellt. Die Einsatzmöglichkeiten der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} in elektrischen Leitern und Verbindungen soll dadurch erhöht werden.

Gemäß den Untersuchungen der Ausscheidungskinetik sollte die Erwärmgeschwindigkeit für eine angepasste Wärmebehandlung etwa 0,01 K/s betragen. Dies bewirkt bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} durch die Ausscheidung günstiger Mg-Si(-Cu)-Vorstufen die Bildung einer hohen Anzahl an Keimstellen. Die angepasste Wärmebehandlung sollte bei Temperaturen nahe des Maximums der Dispersoidausscheidungsreaktion durchgeführt werden (bei 0,01 K/s etwa 400 °C). Dadurch werden bei der Ausscheidung eine schnelle Vergröberung oder Auflösung der Dispersoide vermieden. Bei den durchgeführten Versuchen wurden deshalb die angepassten Temperaturen 370, 400 und 430 °C gewählt.

5.1 Härte und elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 47 zeigt die Entwicklung der Härte (A,B) und der elektrischen Leitfähigkeit (C,D) bei angepasster Wärmebehandlung der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5}. Dargestellt sind die Zustände im Gusszustand und nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s, mit unterschiedlichen isothermen Glüh Temperaturen und Haltedauern. Neben den angepassten Temperaturen (370, 400 und 430 °C) sind zum Vergleich die Ergebnisse einer konventionellen Homogenisierungstemperatur von 550 °C dargestellt.

Bei 550 °C ist zu erkennen, dass die Härte in beiden Legierung signifikant niedriger als im Gusszustand und auch niedriger als nach der angepassten Wärmebehandlung ausfällt. Insgesamt liegt sie in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} etwas höher als in Al Mn_{0,5}. Bei beiden Legierungen nimmt die Härte bei 550 °C kontinuierlich mit der Haltedauer ab.

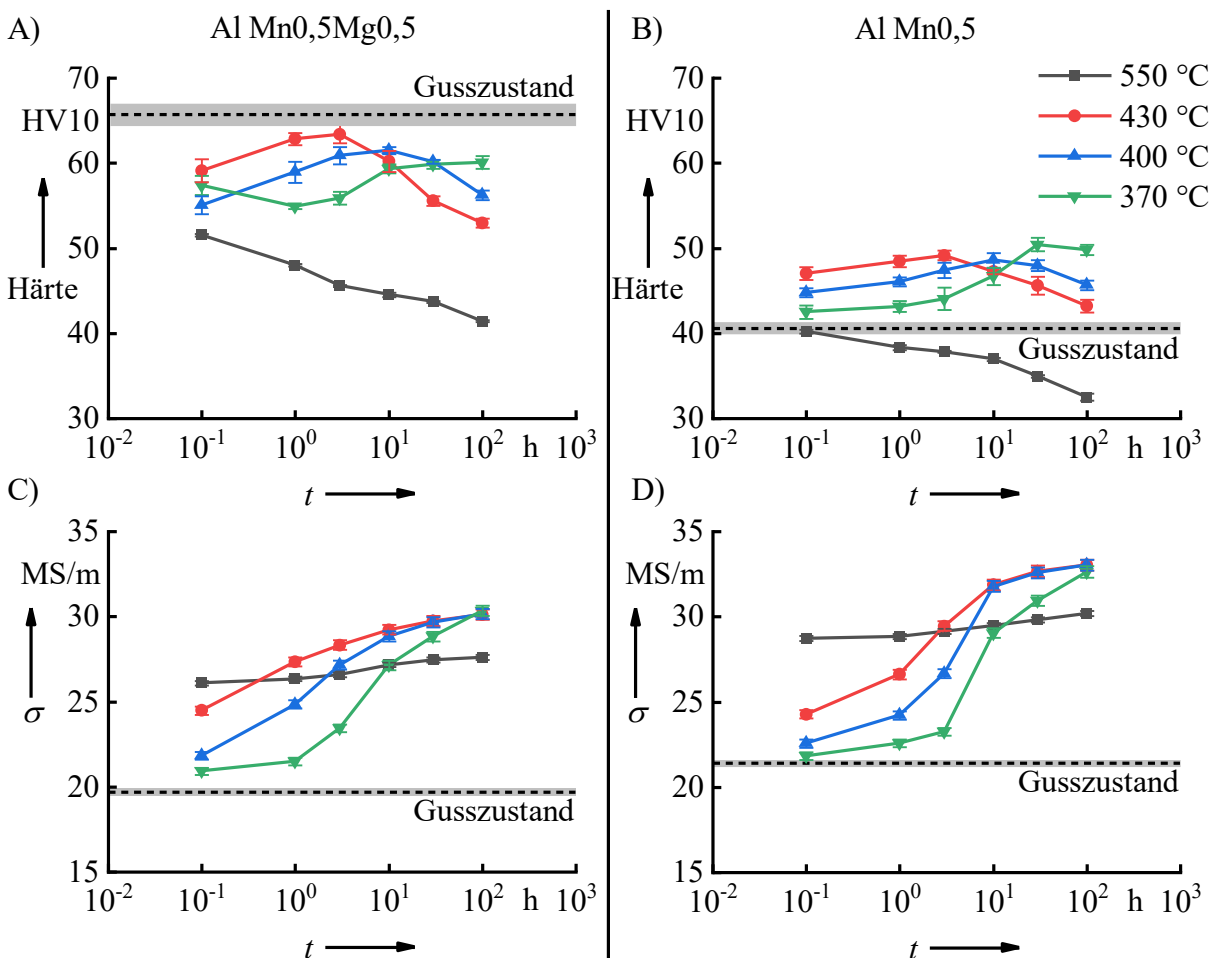


Abbildung 47: A,B) Härte und C,D) elektrische Leitfähigkeit σ (nach Wasserabschreckung bei Raumtemperatur) von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s und unterschiedlichen Haltedauern t und Temperaturen.

Zu Beginn des isothermen Haltens ist die Leitfähigkeit bei 550 °C im Vergleich zu den anderen Zuständen am höchsten. Jedoch steigt sie bei dieser Temperatur, im Gegensatz zu den niedrigeren Temperaturen, im Laufe der Wärmebehandlung nur noch geringfügig an. Dabei ist die Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5} immer etwas höher als die von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}.

Durch die angepasste Wärmebehandlung bei niedrigeren Temperaturen von 370 bis 430 °C konnte in beiden Legierungen die Härte im Vergleich zur Referenztemperatur 550 °C erhöht werden. Im Unterschied zum Gusszustand ist die Härte der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} etwas geringer, die Härte der Legierung Al Mn_{0,5} dagegen ein wenig höher. Im Laufe der isothermen Haltedauern steigt die Härte beider Legierungen jeweils bis auf einen maximalen Wert an und fällt anschließend wieder ab. Dabei wird das Maximum bei höchster Temperatur (430 °C) nach etwa 3 h erreicht. Mit sinkender Glühtemperatur verschiebt sich das Härtemaximum zu längeren Haltezeiten. Diese betragen bei 400 °C etwa 10 h und bei 370 °C etwa 100 h. Die maximalen Härten werden nach 430 °C, 3 h erreicht und betragen ca. 63 HV₁₀ für Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} bzw. ca. 49 HV₁₀ für Al Mn_{0,5}.

Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Haltedauern ist die Leitfähigkeit geringer als bei 550 °C. Mit zunehmender Haltedauer nimmt sie jedoch deutlich zu, wobei der schnellste Anstieg bei höchster Temperatur erzielt wird. In allen Fällen steigt die Leitfähigkeit über den Wert, der durch eine konventionelle Homogenisierung erreicht wird. Innerhalb einer Legierung wird nach 100 h für alle Temperaturen von 370 bis 430 °C in etwa die gleiche Leitfähigkeit erzielt. Im Vergleich der verwendeten Legierungen untereinander wird mit etwa 33,0 MS/m bei Al Mn_{0,5} ein etwas höherer Wert, als bei Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit etwa 30,2 MS/m, festgestellt.

Der Einfluss der Erwärmgeschwindigkeit auf die Dispersoidausscheidung bei angepasster Wärmebehandlung wurde ebenfalls untersucht. Die Diagramme in Abbildung 48A und B zeigen die Härte von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} respektive Al Mn_{0,5} im Gusszustand, nach ein- bzw. zweistufigem Erwärmen mit 0,01 K/s und 1 K/s und Halten bei 400 °C für 0,1 bis 100 h (Übersicht der Wärmebehandlung siehe Abbildung 16). Wie zu erkennen ist, konnte durch das langsame (0,01 K/s) einstufige Erwärmen in beiden

Legierungen die höchste Härte erzielt werden. Bei Steigerung der Erwärmungsgeschwindigkeit auf 1 K/s ist in beiden Legierungen eine deutliche Reduzierung der Härte festzustellen. Auffällig ist, dass insbesondere die Härte der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 nach schnellem einstufigen Erwärmen auf einem niedrigen Niveau nahezu konstant bleibt.

Die zweistufige Homogenisierung mit einer ersten Stufe bei 200 °C für 10 h zeigt in beiden Legierungen einen erheblichen Einfluss auf die Härte. Diese ist im Vergleich zur langsamen einstufigen Wärmebehandlung reduziert. Durch eine zweistufige Wärmebehandlung kann indessen beim schnellen Erwärmen eine deutliche Erhöhung der Härte erzielt werden. Das wird insbesondere bei der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 sichtbar. Eine zweistufige schnelle Erwärmung führt nun auch während des Haltens zu einer Steigerung der Härte.

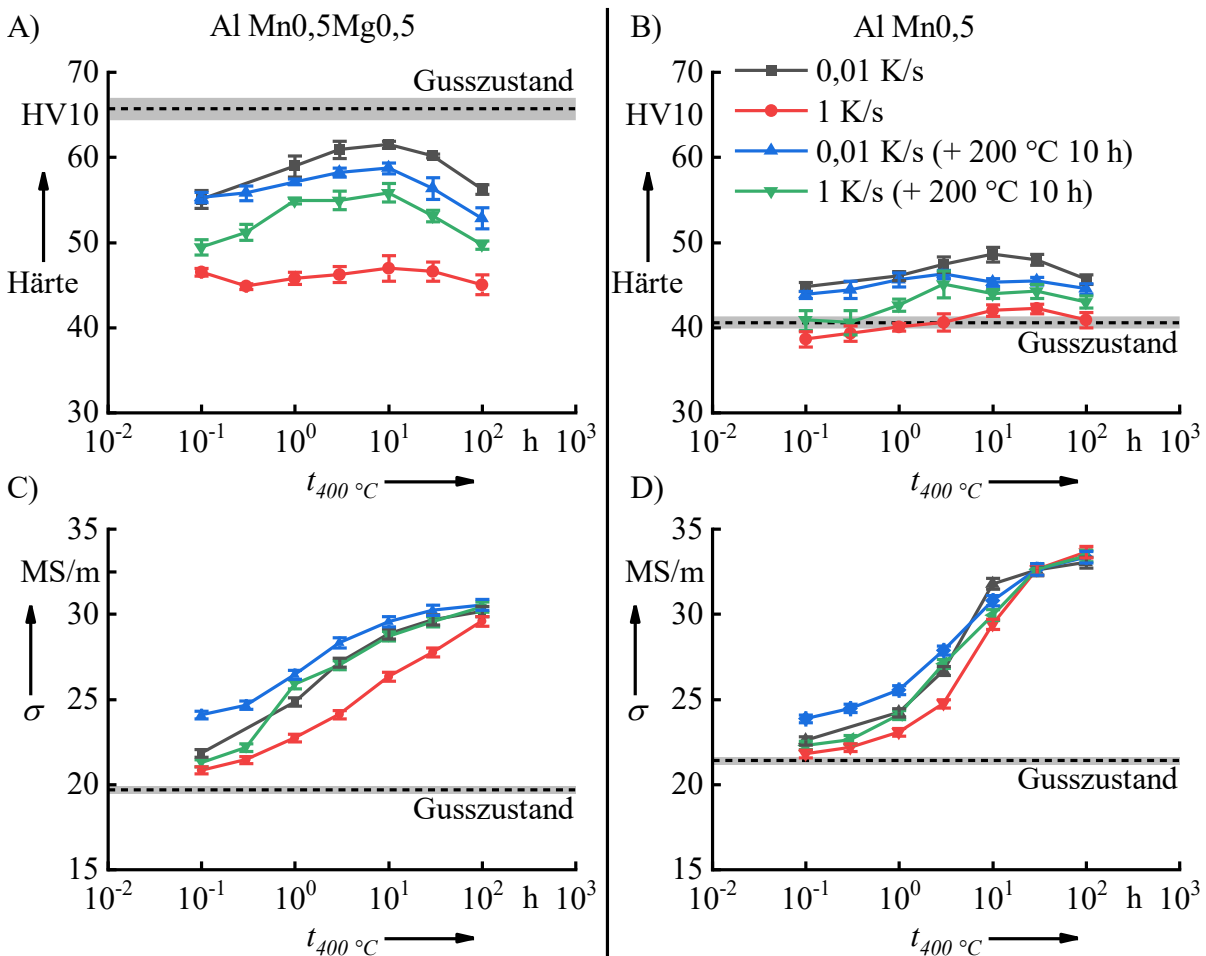


Abbildung 48: A,B) Härte und C,D) elektrische Leitfähigkeit σ von Al Mn0,5Mg0,5 und Al Mn0,5 nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit unterschiedlichen Erwärmen bis 400 °C, mit unterschiedlichen Haltezeiten t und anschließender Wasserabschreckung.

Die Diagramme in Abbildung 48C und D zeigen den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} sowie Al Mn_{0,5}. Ebenso wie die Härte ist auch die Leitfähigkeit von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} signifikant von der Erwärmgeschwindigkeit abhängig. Der Leitfähigkeitsanstieg dieser Legierung ist während des isothermen Haltens durch eine Erhöhung der Erwärmgeschwindigkeit deutlich reduziert. Erst nach etwa 100 h wird das Niveau des langsamen einstufigen Erwärmens erreicht. Durch eine zweistufige Wärmebehandlung wird die Leitfähigkeit beim schnellen Erwärmen deutlich erhöht. Die Leitfähigkeitskurve verläuft nahezu deckungsgleich mit der, nach langsamen einstufigem Erwärmen. Der Einfluss der Erwärmgeschwindigkeit auf die Leitfähigkeit bei der Legierung Al Mn_{0,5} ist dagegen eher gering.

5.2 Mikrostruktur

Um einen Überblick über die mikrostrukturellen Änderungen während der angepassten Wärmebehandlung zu erhalten, wurden metallographische Schliffe von ausgewählten Zuständen nach dem Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s und verschiedenen Haltetemperaturen und -dauern angefertigt (siehe Abbildung 49 bis Abbildung 51). Es ist zu erkennen, dass in allen LM-Aufnahmen die dunklen groben Primärphasen in ähnlichen Größen und Mengen vorliegen und kaum durch die Wärmebehandlung beeinflusst werden. Dagegen werden je nach Zustand und Legierung hellere, feinere Sekundärphasen gebildet bzw. vergrößert oder wieder aufgelöst.

Abbildung 49 zeigt LM-HF-Aufnahmen der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} nach einer angepassten Wärmbehandlung bei 370 °C direkt nach dem Erreichen der Haltetemperatur und nach 10 und 100 h isothermem Halten. Es ist zu erkennen, dass sich in beiden Legierungen direkt nach Erreichen der Haltetemperatur zwischen den dunklen groben Primärphasen eine große Anzahl feiner Sekundärphasen ausscheiden. In der Legierung AlMn_{0,5}Mg_{0,5} sind diese bis auf einige PFZ gleichmäßig im Gefüge verteilt. Im Gegensatz dazu bilden die Sekundärphasen in Al Mn_{0,5} lokale Anhäufungen, die sich bevorzugt in der Nähe der gröberen Primärphasen ausscheiden. Mit zunehmender Haltezeit sind in beiden Legierungen eine Vergrößerung und Auflösung der Sekundärphasen sichtbar. In der Legierung Al Mn_{0,5}

ist neben der Auflösung der zuerst gebildeten Sekundärphasen nach 100 h die Ausscheidung von Dispersoiden zu beobachten. Diese sind in Form von sehr feinen Teilchen ($< 1 \mu\text{m}$) zu erkennen. PFZ der Dispersoide treten insbesondere in der Nähe der groben Primärphasen auf.

Abbildung 50 zeigt LM-HF-Aufnahmen beider Legierungen bei 400°C direkt nach dem Erreichen der Haltetemperatur und nach 10 und 100 h isothermem Halten. Ähnlich wie bei der angepassten Wärmebehandlung bei 370°C wurden nach Erreichen der Haltetemperatur in beiden Legierungen zwischen den dunklen groben Primärphasen feine Sekundärphasen gebildet. Diese Phasen liegen jedoch in geringerer Anzahl und größer vor. Mit zunehmender Haltezeit ist in beiden Legierungen eine weitere Vergrößerung und Auflösung der Sekundärphasen zu erkennen. Die Dispersoide sind bei der Legierung Al Mn_{0,5} bereits nach 400°C , 10 h gut erkennbar. Nach 400°C , 100 h sind auch in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} Dispersoide mit deutlichen PFZ um die groben Primärphasen zu erkennen.

Abbildung 51 zeigt LM-HF-Aufnahmen der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} nach einer angepassten Wärmebehandlung bei 430°C direkt nach dem Erreichen der Haltetemperatur und nach 10 und 100 h isothermem Halten. Nach Erreichen der Haltetemperatur wurden im Gegensatz zu den niedrigeren Temperaturen nur in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} Sekundärausscheidungen zwischen den dunkleren Primärphasen gebildet. Nach 10 h Haltedauer sind diese stark vergrößert oder vollständig aufgelöst. Im Gefüge der Legierung Al Mn_{0,5} können nach 10 h Haltedauer bei 430°C deutliche Dispersoide mit PFZ um die Primärphasen beobachtet werden. Nach 100 h sind Dispersoide auch in der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zu erkennen, mit großen Bereichen an PFZ. Die Dispersoide der Legierung Al Mn_{0,5} sind nach 100 h im Vergleich zu 10 h relativ unverändert in Anzahl und Größe.

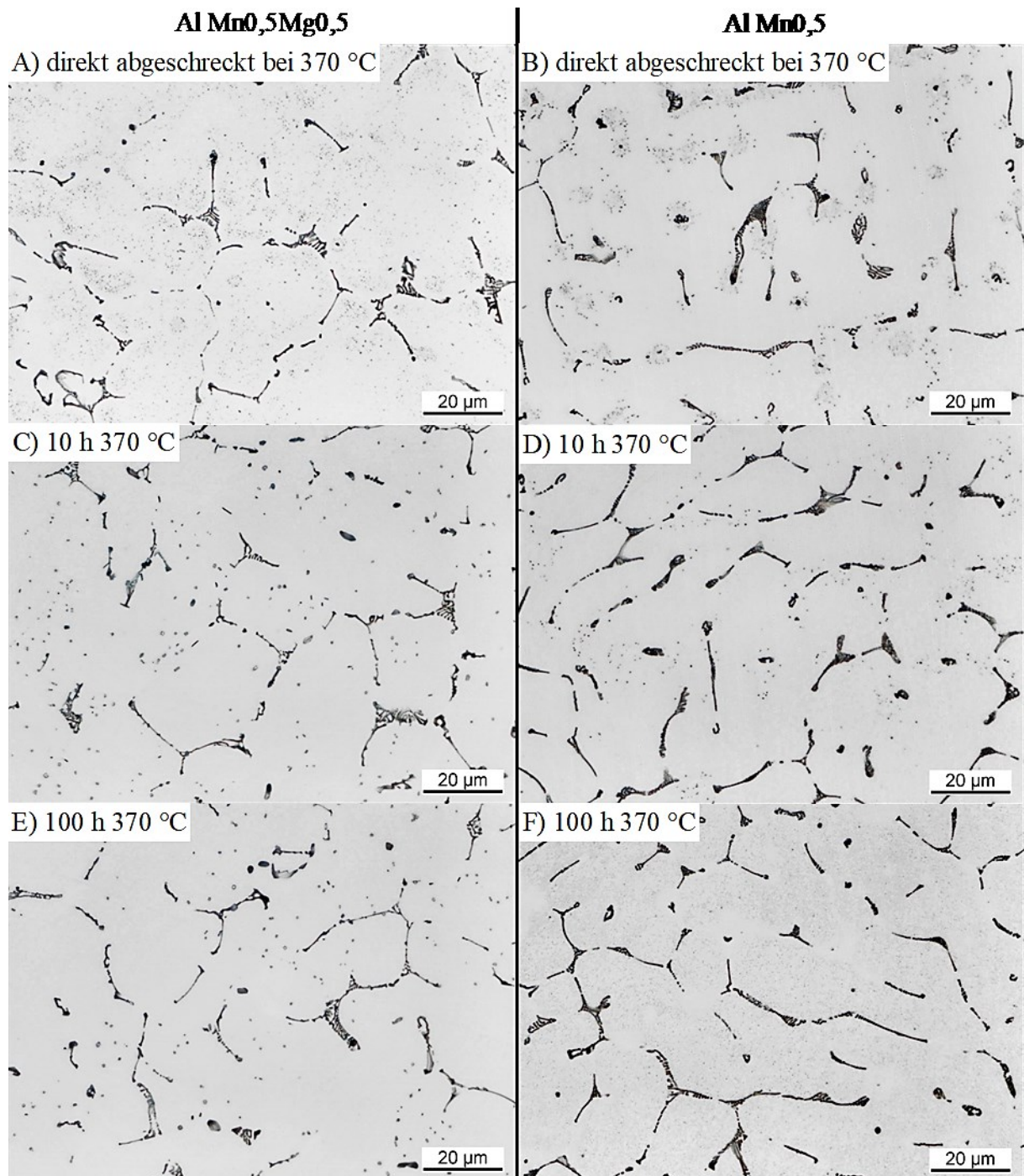


Abbildung 49: LM-HF-Aufnahmen (geätzt, 10 %-H₃PO₄) von **A,C,E** Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und **B,D,F** Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s bis 370 °C, mit unterschiedlichen Haltedauern und anschließender Wasserabschreckung.

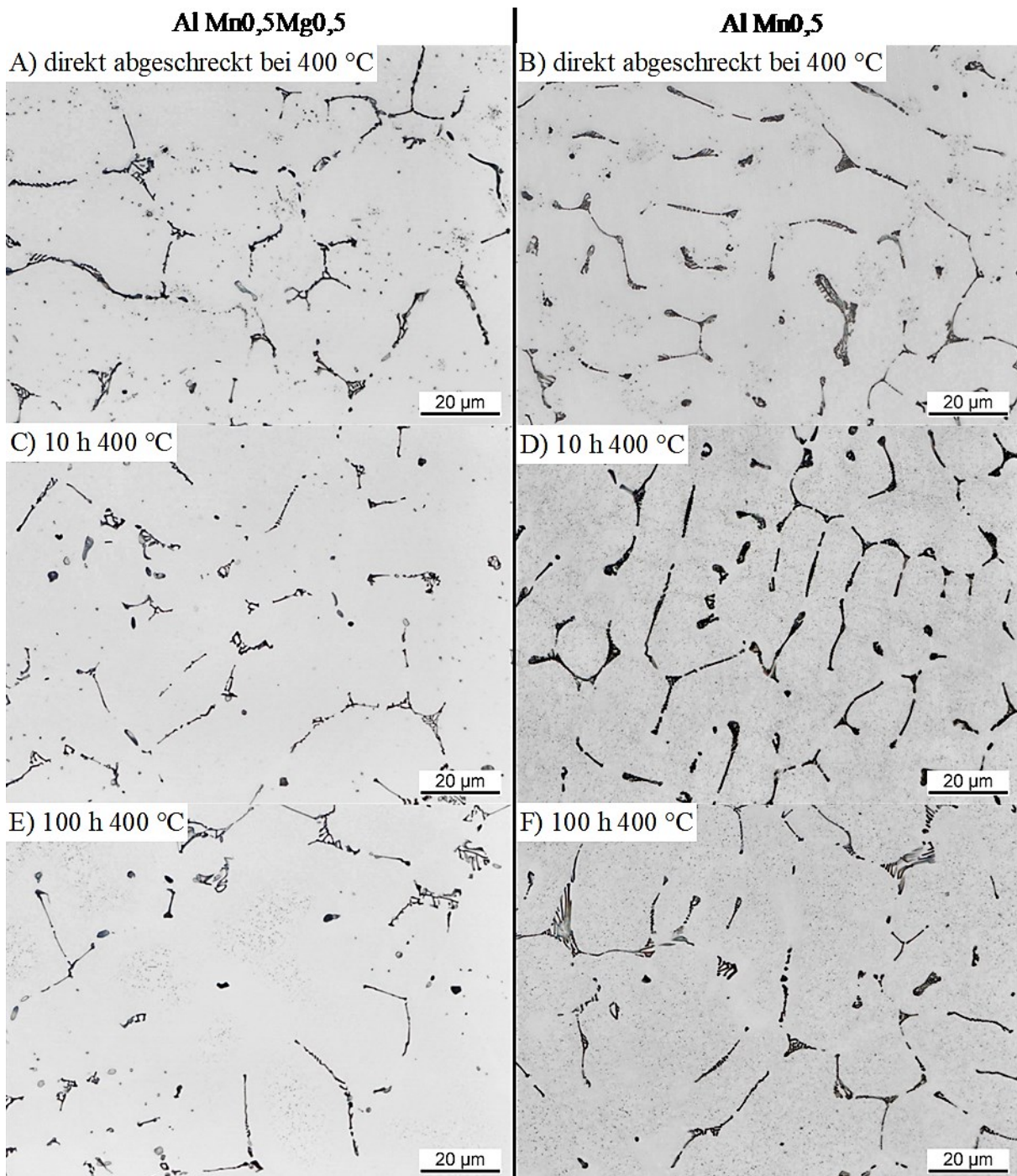


Abbildung 50: LM-HF-Aufnahmen (geätzt, 10 %-H₃PO₄) von **A,C,E\text{Al Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5} und **B,D,F**) $\text{Al Mn}_{0,5}$ nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s bis 400 °C, mit unterschiedlichen Haltedauern und anschließender Wasserabschreckung.**

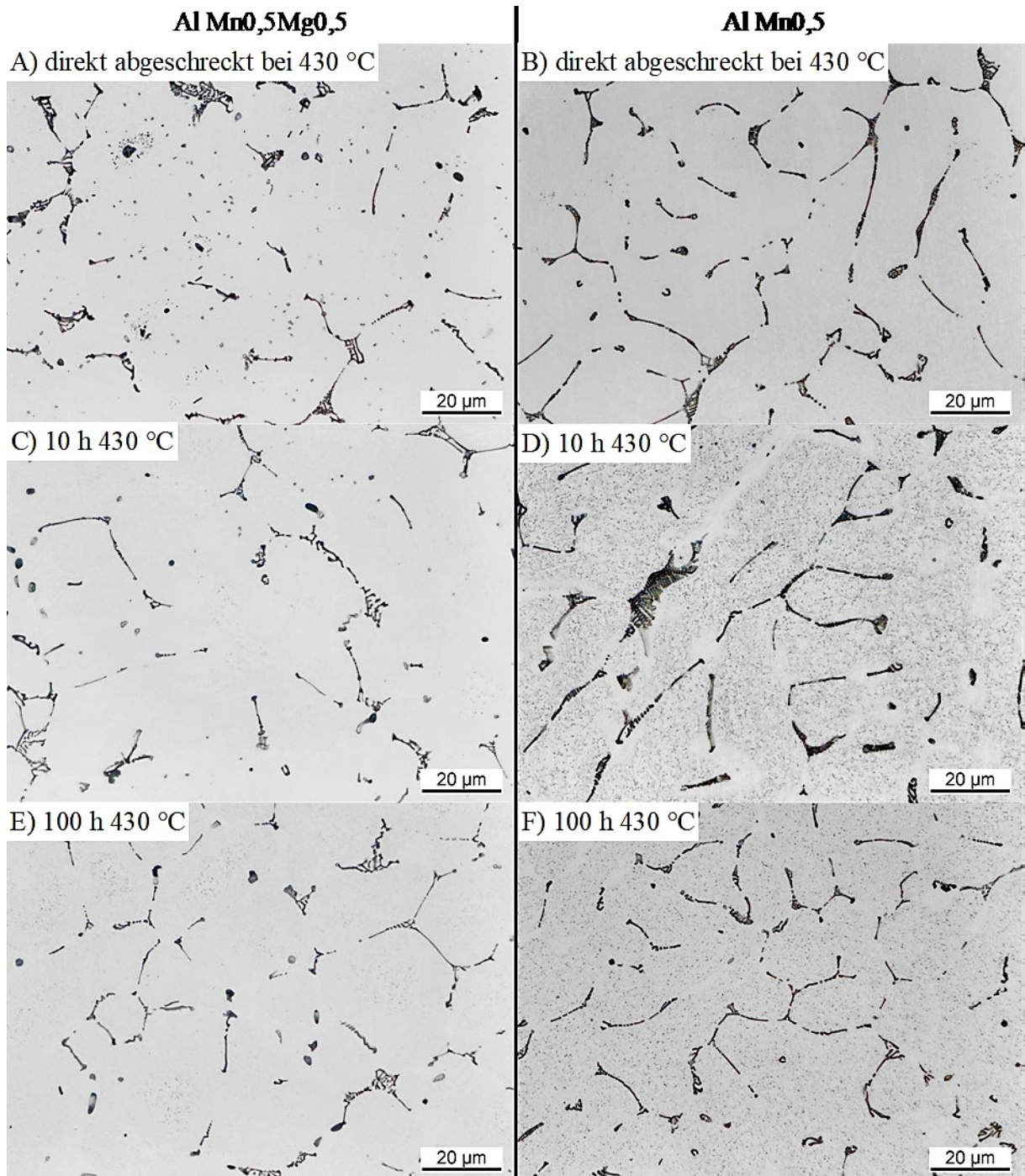


Abbildung 51: LM-HF-Aufnahmen (geätzt, 10 %-H₃PO₄) von **A,C,E** Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und **B,D,F** Al Mn_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s bis 430 °C, mit unterschiedlichen Haltedauern und anschließender Wasserabschreckung.

In Abbildung 52 sind für ausgewählte Zustände der angepassten Wärmebehandlung TEM-HF-Aufnahmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} dargestellt. Sie zeigen die Zustände, in denen bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils die höchsten Härten erzielt wurden (370 °C 100 h, 400 °C 10 h und 430 °C 3 h). Dabei sind in allen Varianten viele kleine Dispersoide mit Teilchendurchmessern von wenigen bis zu einigen 10 nm zu erkennen. Die Morphologie der Dispersoide erscheint überwiegend gleichachsig bzw. länglich mit geringem Aspektverhältnis. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Dispersoide teilweise zeilig angeordnet vorliegen. Mit abnehmender Temperatur bzw. mit steigender Haltedauer ist eine Zunahme des Teilchendurchmessers zu erkennen.

Abbildung 53 zeigt TEM-HF-Aufnahmen der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach A) 10 sowie B) 100 h bei 400 °C. Es ist eine hohe Anzahl an Dispersoiden mit einer Größe von wenigen bis einigen 10 nm zu erkennen. In Abbildung 54A ist die relative Teilchenhäufigkeit in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser dargestellt. Ein Großteil der Dispersoide ist kleiner als 50 nm. Der Anteil der Teilchendurchmesser unter 50 nm ist nach 10 h mit etwa 77 % deutlich höher als mit etwa 60 % nach 100 h. Die Teilchen vergrößern sich mit zunehmender Haltedauer. Abbildung 54B zeigt die Teilchendichte in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand. Mit steigender Haltedauer nehmen Teilchendichte und ihre Standardabweichung signifikant ab.

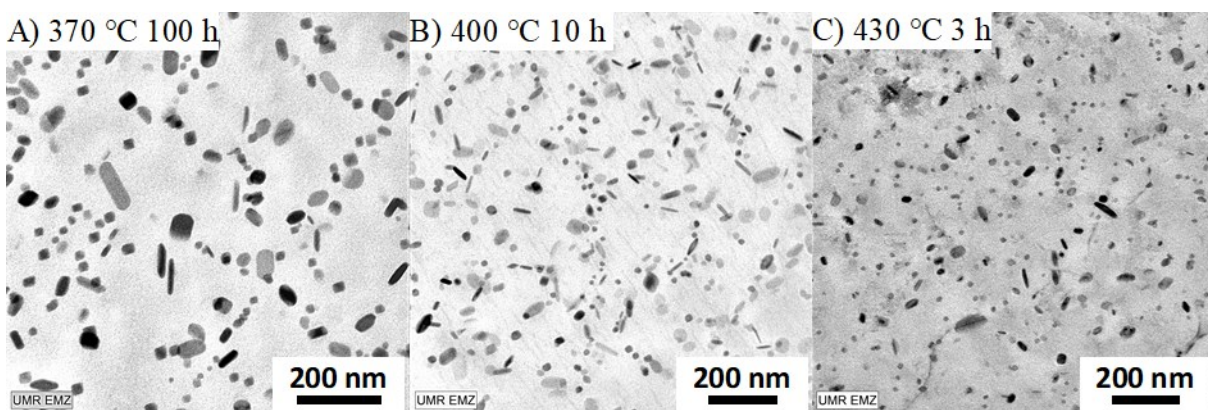


Abbildung 52: TEM-HF-Aufnahmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s und Halten bei **A)** 370 °C 100h, **B)** 400 °C 10 h bzw. **C)** 430 °C 3 h mit anschließender Wasserabschreckung.

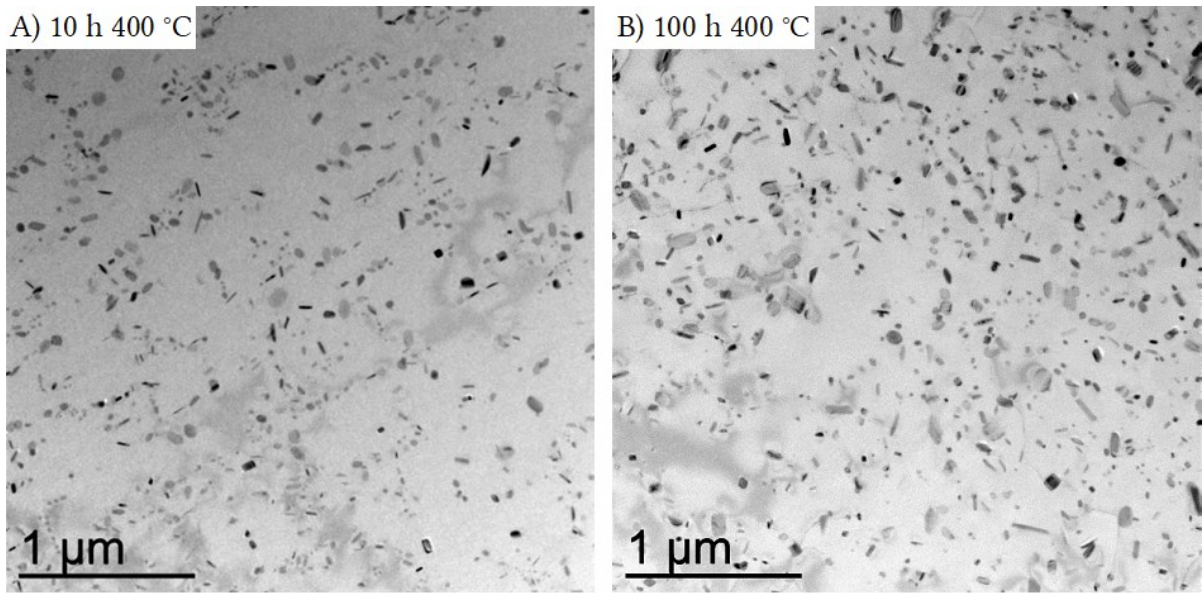


Abbildung 53: TEM-HF-Aufnahmen von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand nichtlinear mit durchschnittlich 0,01 K/s bis 400 °C und Halten für **A)** 10 bzw. **B)** 100 h mit anschließender He-Gasabschreckung.

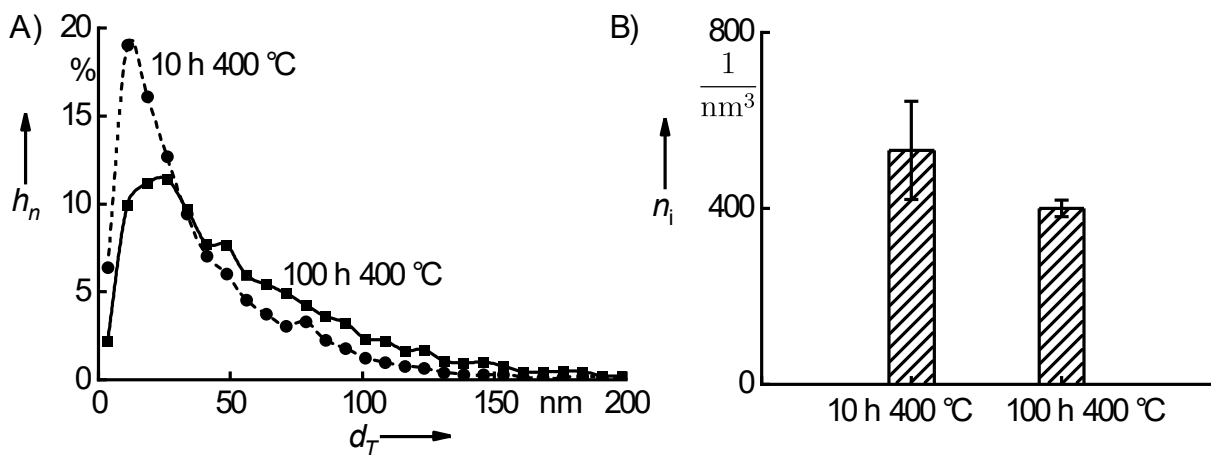


Abbildung 54: Quantitative Untersuchungen der Dispersoide von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand nichtlinear mit durchschnittlich 0,01 K/s bis 400 °C, Halten für 10 bzw. 100 h und anschließender He-Gasabschreckung. **A)** Relative Teilchenhäufigkeit h_n in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers d_T und **B)** Teilchendichte n_i .

5.3 Kenngrößen des Zugversuchs

Neben den Härteprüfungen wurden ebenfalls Zugversuche bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen (115 °C und 140 °C) durchgeführt. Untersucht wurden stranggepresste Profile der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} (Charge 43332). Nach angepasster Homogenisierung (400 °C 10 h bzw. 430 °C 3 h) wurden das Material sofort bei der entsprechenden Glühtemperatur durch eine rechteckige Matrice (50 mm x 10 mm) stranggepresst. Diese Vorgehensweise soll eine erste Einschätzung ermöglichen, ob geeignete Dispersoide zu einer höheren Warmfestigkeit von elektrischen Verbindungen bestehend aus Al-Strangpressprofilen führen. Als Vergleich diene die Legierung EN AW-Al MgSi(B). Sie stellt den aktuellen Stand der Technik bei Stromschienen mit Schraubenverbindungen dar (siehe Tabelle 1) und beinhaltet außerdem einen ähnlichen Mg- und Si-Gehalt jedoch kein Mn zur Bildung von Dispersoiden. Das Material von Al MgSi(B) wurde bei 550 °C 24 h homogenisiert und ebenfalls zu rechteckigem Querschnitt (50 mm x 10 mm) stranggepresst. Die Profile dieser Legierung wurden anschließend bei 530 °C und 5 min lösungsgeglüht, im Wasser abgeschreckt und 165 °C 16 h warmausgelagert (T6, ggf. leicht überaltert T7).

Die Wärmebehandlung, das Strangpressen, die Herstellung der Zugproben und die Zugversuche wurden durch die HYDRO ALUMINIUM ROLLED PRODUCTS GMBH, Bonn durchgeführt⁸. Die Prüfung erfolgte entsprechend der Norm DIN 50125:2016-12. Als Geometrie wurden Rundzugproben der Form B mit Probendurchmesser $d_0 = 6$ mm und einer Anfangsmesslänge $L_0 = 30$ mm gewählt, wobei die Proben längs und quer zur Pressrichtung dem Material entnommen wurden. Für jede Variante wurde mindestens zwei Zugversuche durchgeführt. Die Spannweite⁹ der Messwerte wird durch Fehlerbalken gekennzeichnet.

⁸ Zugversuche wurden von Hydro Aluminium, Bonn unter Aufsicht von Herrn Aegerter durchgeführt. Die angepassten Wärmebehandlungsparameter wurden vom Verfasser der Dissertation bereitgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgte gemeinsam durch Herrn Aegerter und dem Verfasser der Dissertation.

⁹ Differenz zwischen dem größten und kleinsten Messwert.

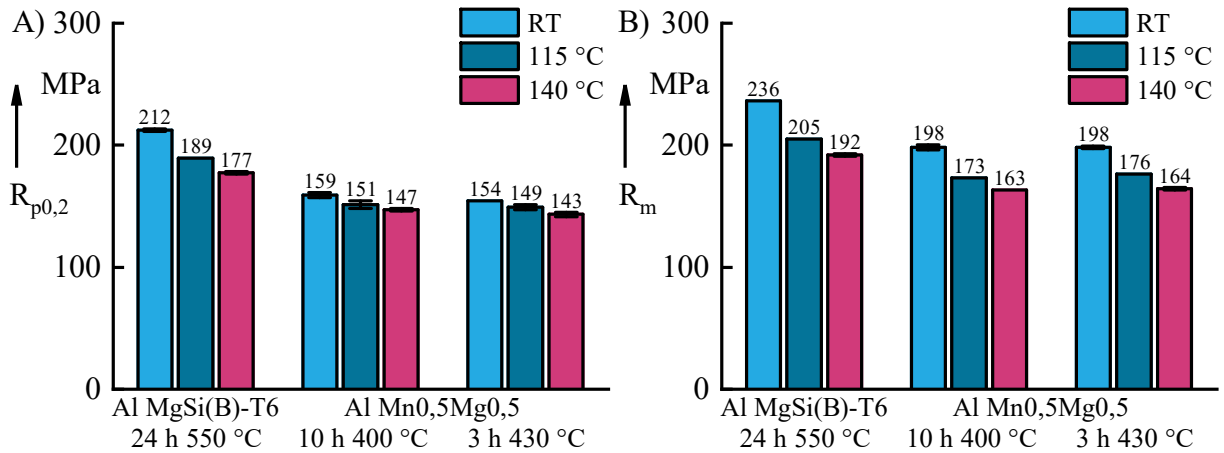


Abbildung 55: A) Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und B) Zugfestigkeit (R_m) von Strangpressprofilen der Legierungen Al MgSi(B)-T6 und Al Mn0,5Mg0,5 bei Raumtemperatur (RT), 115 °C und 140 °C quer zur Pressrichtung.

Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche bei Raumtemperatur, 115 °C und 140 °C von Al MgSi(B) und Al Mn0,5Mg0,5. Die Prüfrichtung lag quer zur Pressrichtung. Bei Raumtemperatur werden von der Legierung Al MgSi(B) die höchsten Festigkeiten erzielt. Zugfestigkeit und Dehngrenze der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 liegen niedriger. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Homogenisierungsvarianten von Al Mn0,5Mg0,5 sind gering.

Mit zunehmender Prüftemperatur sind für alle Varianten eine Abnahme der Zugfestigkeit und Dehngrenze zu erkennen. Die Dehngrenze für beide Homogenisierungsparameter von AlMn0,5Mg0,5 fällt jedoch lediglich um 10 MPa ab, wohingegen $R_{p0,2}$ von Al MgSi(B) um fast 40 MPa sinkt. Dies lässt ein erfolgversprechendes Verhalten der Legierung AlMn0,5Mg0,5 beim Einsatz in Stromschienen mit Schraubenverbindungen erwarten.

Die Ergebnisse der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 (beide Homogenisierungsvarianten) zeigen eine Abhängigkeit der Festigkeit von der Prüfrichtung. Die Zugfestigkeit ist in Längsrichtung etwa 15 % höher als in Querrichtung.

5.4 Korrelation zwischen Härte, Leitfähigkeit und Mikrostruktur

Ziel der angepassten Wärmebehandlung für die untersuchten Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al Mn_{0,5} war die Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften, um als Leiter in elektrischen Verbindungen auch bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden zu können. Der Grundidee war, durch eine angepasste Homogenisierung des Gusszustandes, die Ausscheidung eines hohen Volumengehaltes feiner temperaturstabiler Dispersoide zu realisieren. Dadurch sollte, neben der Steigerung der Festigkeit durch eine Teilchenverfestigung, auch eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit durch eine geringe Mn-Konzentration im Al-Mischkristall erzielt werden. Die Zielsetzungen konnten durch eine Homogenisierung bei angepassten Temperaturen nahe der Ausscheidungstemperatur der Dispersoide erreicht werden. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit zwischen Homogenisierungsparametern, mikrostrukturellen Änderungen und resultierenden Eigenschaften festgestellt.

Während des isothermen Haltens erfolgte zunächst bei 370, 400 und 430 °C ein Anstieg der Härte bis zu einem maximalen Wert. Mit weiterer Haltedauer fiel die Härte jedoch wieder ab. Die Leitfähigkeit stieg kontinuierlich während der gesamten Wärmebehandlung an. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur hängt überwiegend von der Konzentration im Al-Mischkristall gelöster Legierungselemente ab. Einen besonders starken Einfluss hat dabei das Element Mn. Ein Anstieg der Leitfähigkeit deutet auf die Abnahme der Mn-Konzentration im Al-Mischkristall und somit auf eine kontinuierliche Zunahme des Volumenanteils der Mn-Dispersoide hin. In LM- und TEM-Aufnahmen der resultierenden Mikrostruktur konnten Bildung, Wachstum und Auflösung der Dispersoide beobachtet werden. Der anfängliche Anstieg der Härte wird durch den Mechanismus der Teilchenverfestigung aufgrund der zunehmenden Anzahl feiner Dispersoide verursacht. Im Punkt der maximalen Härte erreichen die Dispersoide einen kritischen Teilchendurchmesser. Oberhalb des kritischen Teilchendurchmessers können Versetzungen die Teilchen leichter umgehen (OROWAN-Mechanismus) [22, S. 212]. Das führt zu einer abnehmenden Teilchenverfestigung.

Aufgrund der besseren Diffusionsbedingungen wird dieser Vorgang durch eine höhere Glüh Temperatur beschleunigt. Die höchste Härte wird bei einer Temperatur von 430 °C bereits nach 3 h und bei einer Temperatur von 370 °C erst nach 100 h erreicht. In Abbildung 56 sind für die Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} die maximalen Härtewerte der unterschiedlichen Temperaturen und die erzielten Leitfähigkeiten mit aufsteigender Temperatur dargestellt. Zusätzlich ist auch der mittlere Teilchendurchmesser d_T der Dispersoide angegeben, welcher aus TEM-HF-Aufnahmen in Abbildung 52 ermittelt wurde. Die maximale Härte wird bei einer Wärmebehandlung von 430 °C erzielt und nimmt mit sinkender Glüh Temperatur etwas ab. Die Leitfähigkeit und der mittlere Teilchendurchmesser verringern sich dagegen mit steigender Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen und langen Haltedauern werden gröbere Dispersoide gebildet, da mehr Zeit für die OSTWALD-Reifung zur Verfügung steht. Es ist wahrscheinlich, dass zu Beginn der Haltedauer bei niedriger Temperatur deutlich feinere Dispersoide vorliegen. Der geringen Leitfähigkeit zufolge ist dort der Volumenanteil der Dispersoide jedoch noch niedrig. Das weist auf eine geringe Dispersoidanzahl hin, welche dazu führt, dass die Teilchenverfestigung noch nicht ausgeprägt ist. Bei höheren Temperaturen und kurzen Haltedauern kann sich dagegen bereits zu Beginn der Wärmebehandlung eine große Anzahl an Dispersoiden ausscheiden, zu erkennen an einer signifikant höheren Leitfähigkeit als im Gusszustand. Mit zunehmender Haltedauer führt dieser Prozess jedoch auch zu einer schnelleren Vergrößerung der Dispersoide.

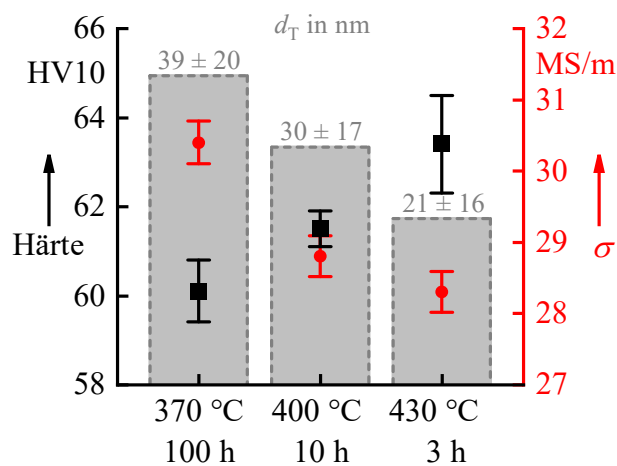


Abbildung 56: Härte und elektrische Leitfähigkeit σ sowie mittlerer Teilchendurchmesser d_T der Dispersoide von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach Erwärmen aus dem Gusszustand mit 0,01 K/s mit unterschiedlichen Glüh Temperaturen und -dauern und anschließender Wasserabschreckung. Ausgewählte Haltetemperaturen und -dauern entsprechen den Härtemaxima aus Abbildung 47.

So wie die Veränderungen der Glühtemperaturen zeigen auch Variationen der Erwärmgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Härte und elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Legierungen. Dabei spielen die Ausscheidungsmechanismen der Dispersoide eine entscheidende Rolle. Dazu zählt insbesondere die Bildung von Keimstellen durch Ausscheidung von Mg-Si(-Cu)-Vorstufen. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, führen höhere Erwärmgeschwindigkeiten zu einer Verschiebung der Mg-Si(-Cu)-Vorstufenausscheidung in den Bereich der höheren Temperaturen bzw. zur teilweisen oder vollständigen Unterdrückung dieser Ausscheidungen. Das ist auch im Vergleich des einstufigen Erwärmens von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit 1 K/s und 0,01 K/s (siehe Abbildung 48) zu erkennen. Ein schnelles Erwärmen auf die Haltetemperatur von 400 °C führt zu einem deutlich langsameren Anstieg der Leitfähigkeit und zu einer kaum feststellbaren Steigerung der Härte. Durch die hohe Erwärmgeschwindigkeit werden Mg-Si(-Cu)-Vorstufen unterdrückt und fehlen somit als geeignete Keimstellen. Durch die reduzierte Anzahl an Keimstellen werden weniger und größere Dispersoide gebildet. Die Folge sind eine geringere Leitfähigkeit und ein deutlich verminderter Härteanstieg.

Die Bedeutung der Mg-Si(-Cu)-Vorstufen für die Keimbildung von Dispersoiden wird ebenfalls beim Vergleich des einstufigen und zweistufigen Erwärmens von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit 1 K/s deutlich. Durch die erste Stufe von 10 h bei 200 °C wird ein Zustand ähnlich der Warmauslagerung der T6-Wärmebehandlung von Al-Mg-Si-Legierungen erzielt. Sie führt bei der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zu einer Steigerung der Härte von 65,7±1,3 HV₁₀ im Gusszustand auf 74,0±1,6 HV₁₀. Die erste Stufe ermöglicht außerdem die Bildung einer erheblichen Menge an Mg-Si(-Cu)-Vorstufen, welche nun als Keimstellen für Dispersoide auch bei hohen Erwärmgeschwindigkeiten zur Verfügung stehen. Resultate sind eine signifikante Erhöhung der Härte und der elektrischen Leitfähigkeit im Gegensatz zum einstufigen Erwärmen mit 1 K/s.

In der Legierung Al Mn_{0,5} können aufgrund des fehlenden Mg keine Mg-Si(-Cu)-Vorstufen gebildet werden. Im Vergleich zur Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} ist deshalb der Unterschied zwischen einstufigem und zweistufigem Erwärmen mit 1 K/s nur gering. Bei der Legierung Al Mn_{0,5} spielen deshalb andere, weniger effektive Keime eine Rolle. Es sollte eine langsame Erwärmgeschwindigkeit gewählt werden, um eine

gleichmäßige Ausscheidung zu gewährleisten. Zum Beispiel führt schnelles Erwärmen von AlMn_{0,5} mit 1 K/s auf die Haltetemperatur von 400 °C, im Vergleich zu einer Erwärmgeschwindigkeit von 0,01 K/s, zu einem etwas geringeren Anstieg der Leitfähigkeit, aber insbesondere zu einer deutlich geringeren Härte. Es ist anzunehmen, dass die reduzierte Anzahl größerer Dispersoide der Grund für diese Beobachtung ist. Durch das schnelle Erwärmen erfolgt die Keimbildung erst bei höheren Temperaturen. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine beschleunigte Diffusion von Mn und bewirkt bereits bei beginnender Ausscheidung eine erhöhte Triebkraft für die OSTWALD-Reifung.

Neben der Ausscheidung von Dispersoiden können während der angepassten Homogenisierung in den LM-Aufnahmen (Abbildung 49 bis Abbildung 51) weitere mikrostrukturelle Änderungen beobachtet werden. Zu erkennen sind die Bildung, Vergrößerung und Auflösung von verschiedenen Sekundärausscheidungen. Diese sind in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} die β -Mg₂Si-Ausscheidungen und in Al Mn_{0,5} die θ -Al₂Cu- und Si-Ausscheidungen, welche mit steigender Temperatur und Haltedauer verändert werden. Der Einfluss von Vergrößerung und Auflösung der Sekundärausscheidungen auf die Härte und elektrische Leitfähigkeit wird aber eher als gering angesehen, da stark vergrößerte Gleichgewichtsphasen keinen Beitrag zur Härte liefern und Mg, Si und Cu nur einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben.

In Zugversuchen wurde eine Verringerung der Festigkeit bei höheren Temperaturen festgestellt. Die Versetzungsbewegung wird durch den Abbau von Reibspannung erleichtert. Bei Temperaturen oberhalb $0,4 \cdot T_s$ kann zusätzlich eine diffusionsgesteuerte Verformung (z. B. durch Versetzungsklettern) auftreten. Die Dispersoide der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und die Teilchen der β -Sequenz in der Legierung Al MgSi(B) können die Versetzungsbewegung behindern. Jedoch führen die angestrebten langen Betriebsdauern bei 140 °C zum Wachstum der Teilchen der β -Sequenz in der Legierung Al MgSi(B). Die Dispersoide in AlMn_{0,5}Mg_{0,5} hingegen werden als weitgehend stabil angesehen. Aus den Ergebnissen der Zugversuche wurden bei Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} signifikante Unterschiede zwischen den Prüfrichtungen festgestellt. Hier bewirkt vermutlich das Strangpressen eine Verfestigung in Umformrichtung. Ein hoher Anteil an Dispersoiden verhindert anschließend die Rekristallisation des Gefüges nach dem Strangpressen.

6 Thermische Stabilität im Langzeitexperiment

6.1 Versuchsbeschreibung und Ergebnisse

Die vorangegangenen Untersuchungen in Kapitel 5 zeigen deutlich, dass Teilchendichte und -größe von Dispersoidausscheidungen in Al-Mn-Legierungen durch eine angepasste Homogenisierung gezielt beeinflusst werden können. Im Vergleich zur industriell üblichen Homogenisierung werden durch geringere Homogenisierungstemperaturen und kürzere Glühdauern eine höhere Anzahl feiner Dispersoide erzeugt und sowohl Härte als auch Leitfähigkeit deutlich gesteigert.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit sich die erzielten Ergebnisse auf den realen Anwendungsfall von elektrischen Verbindungselementen übertragen lassen. Dafür wurden Langzeitexperimente mit stranggepresster Stromschienen in stromlosen und in stromführenden Schraubenverbindungen in einem Zeitraum von bis zu drei Jahren bei 140 °C durchgeführt. In regelmäßigen Abständen wurden dabei die Verbindungskräfte der Schraubenverbindungen, sowie die Vickershärte und elektrische Leitfähigkeit der Stromschienen bestimmt. Neben der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} wurde als Referenzlegierung Al MgSi(A) untersucht, welche zurzeit für Al-Stromschienen eingesetzt wird [20]. Die Prozessschritte und -parameter zur Herstellung der Strangpressprofile sind in Tabelle 12 angegeben. Jeweils eine Charge der Legierungen Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al MgSi(A) wurde entsprechend der industriell üblichen Homogenisierung vor dem Strangpressen für 550 °C 24 h wärmebehandelt. Mit einer weiteren Charge der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} wurden zwei Varianten einer angepassten Homogenisierung zur Dispersoidausscheidung (430 °C 3 h und 400 °C 10 h) durchgeführt. Die Profile von Al MgSi(A) wurden darüber hinaus nach dem Strangpressen einem Ausscheidungshärten T6 unterzogen.

Tabelle 12: Prozessschritte und -parameter untersuchter Stromschienen.

Legierung	Charge	Homogenisierung		Strangpressen		Ausscheidungs-
		Erwärmen	Halten	Abkühlen	(50 x 10) mm härten	
Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	42989	≈ 0,01 K/s	550 °C 24 h	≈ 0,83 K/s	480 °C	-
	43332	≈ 0,1 K/s	400 °C 10 h	ohne	400 °C	-
		≈ 0,1 K/s	430 °C 3 h	ohne	430 °C	-
Al MgSi(A)	43094	≈ 0,01 K/s	550 °C 24 h	≈ 0,83 K/s	480 °C	530 °C 5min, Abschrecken (Wasser), 165 °C 16 h

Die stromlosen Langzeitexperimente zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (nur Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}, 400 °C 10 h und 430 °C 3 h) und zur Härteprüfung fanden in Wärmeschränken am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Hochstromtechnik (HHT) an der Universität Rostock statt. Die Wirbelstromprüfungen der Leitfähigkeit und die Härteprüfungen erfolgten an Stromschienenabschnitten im Rahmen dieser Arbeit, wie in Kapitel 3.4 bzw. Kapitel 3.5 beschrieben.

Die Langzeitexperimente zur Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Vier-Leiter-Messmethode (Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al MgSi(A), 550 °C 24 h) und zur Bestimmung der Verbindungskraft von stromführenden Schraubenverbindungen mit Stromschienen wurden am Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik (IEEH) an der Technischen Universität Dresden durchgeführt¹⁰. Eine Erläuterung der Leitfähigkeitsmessungen ist in [20] und die Beschreibung der Experimente zur Bestimmung der Verbindungskraft ist in [106, 107] gegeben.

Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der Härteprüfung von stranggepressten Stromschienen der Legierungen Al MgSi(A) und den verschiedenen Homogenisierungsvarianten der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei 140 °C. Im Ausgangszustand weist die Legierung Al MgSi(A) mit etwa 94 HV₁₀ die höchste Härte auf. Stromschienen der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} erreichen nach einer angepassten Homogenisierung im Ausgangszustand eine Härte von

¹⁰ Stromdurchflossene Langzeitexperimente wurden am Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik der TU Dresden von Herrn Fuhrmann durchgeführt. Die angepassten Homogenisierungsparameter wurden vom Verfasser der Dissertation bereitgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgte gemeinsam durch Herrn Fuhrmann und dem Verfasser der Dissertation.

etwa 70 HV10 (400 °C 10 h) bzw. etwa 67 HV10 (430 °C 3 h) und liegen somit deutlich über dem Härtevalue der Charge nach konventionellem Homogenisieren (etwa 47 HV10). Beide Legierungen weisen im Zustand „Homogenisierung 550 °C 24 h“ bis 100 h (Al MgSi(A)) bzw. 1000 h (AlMn_{0,5}Mg_{0,5}) einen erheblichen Härteanstieg auf. Nach dem Härteanstieg kommt es in beiden Legierungen zu einer Entfestigung, wobei sich die Legierung Al MgSi(A) deutlich stärker entfestigt. In beiden Legierungen bleibt die Härte im Zeitintervall 3.000 h bis 18.000 h auf einem ähnlichen Niveau von 60 bis 70 HV10 nahezu konstant. Beide Varianten der angepassten Homogenisierung der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zeigen im Langzeitverhalten keinen signifikanten Härteanstieg und die anschließende Entfestigung ist weniger stark ausgeprägt als bei den vorher beschriebenen Zuständen.

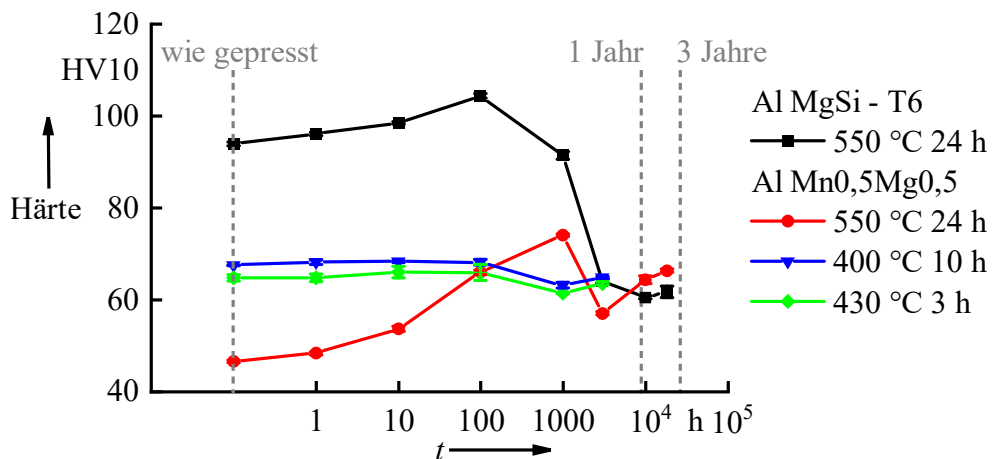


Abbildung 57: Vickershärte von stranggepressten Stromschienen aus Al MgSi(A)-T6 und Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} in Abhängigkeit von der Betriebsdauer t bei 140 °C.

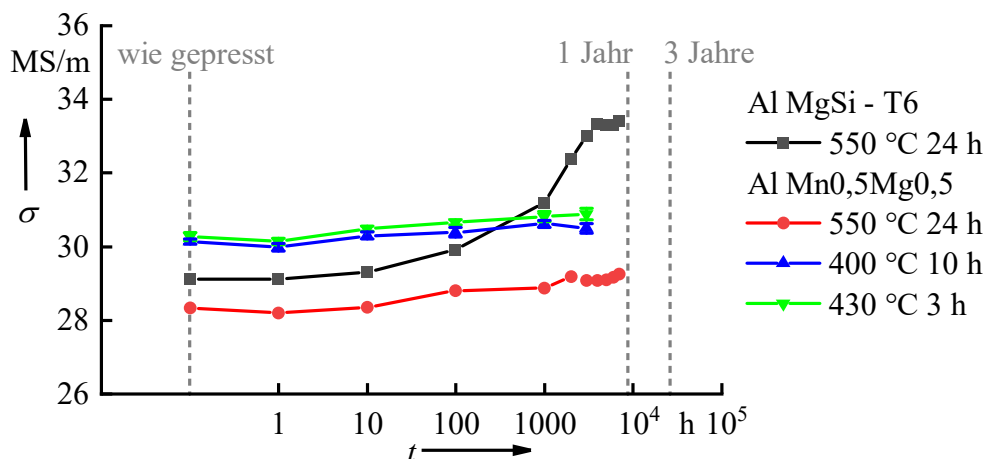


Abbildung 58: Elektrische Leitfähigkeit σ von stranggepressten Stromschienen aus Al MgSi(A)-T6 und Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} in Abhängigkeit von der Betriebsdauer t bei 140 °C.

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei 140 °C dargestellt. Im Ausgangszustand erreichten beide Varianten der angepassten Homogenisierung der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit etwa 30,2 MS/m die höchsten Leitfähigkeiten. Die Messergebnisse zeigten mit 29,1 MS/m in Al MgSi(A) einen etwas niedrigeren und mit 28,3 MS/m in Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach konventionellem Homogenisieren den geringsten Wert. Durch eine Betriebsdauer bei 140 °C ist in allen Legierungen ein Anstieg der Leitfähigkeit erkennbar. Insbesondere die Legierung Al MgSi(A) weist ab etwa 1.000 h eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bis zu einer Betriebsdauer von 4.000 h auf etwa 33,3 MS/m auf. Dieser Verlauf korreliert mit der starken Härteabnahme (Abbildung 57).

Abbildung 59 zeigt die Entwicklung der Verbindungskraft von stromführenden Schraubenverbindungen der untersuchten Legierungen über der logarithmisch dargestellten Betriebsdauer von bis zu drei Jahren bei 140 °C. Dargestellt sind Mittelwerte und Spannweiten aus Messungen von jeweils zehn identischen Schraubenverbindungen. Alle Schraubenverbindungen wurden mit einer Anfangsverbindungskraft F_{V0} von 25 kN montiert. Die erforderliche Mindestverbindungskraft F_{Vmin} beträgt 5 kN [20].

Ein Teil der Verbindungskraft wird bereits kurz nach Montage bei Raumtemperatur durch lokale plastische Verformung abgebaut. Durch das Erwärmen auf 140 °C und der damit verbundenen thermischen Ausdehnung der Al-Legierung im Vergleich zur Stahlschraube kann es jedoch auch zu einem leichten Anstieg der Verbindungskraft kommen. Anschließend tritt mit zunehmender Betriebsdauer in allen Legierungen ein kontinuierlicher Verbindungs-kraftabbau auf. Als Ursachen werden Entfestigung und Kriechen angesehen. Die unterschiedlichen Varianten der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} zeigen dabei sehr ähnliche Verläufe mit geringen Abbauraten. Unterschiede in den Verbindungskräften treten überwiegenden in den ersten 24 Stunden auf. Sie werden durch einen etwas schnelleren Abbau der Verbindungskräfte, insbesondere in der Charge mit angepasster Homogenisierung 400 °C 10 h, hervorgerufen. In Schraubenverbindungen der Legierung Al MgSi(A) erfolgt dagegen ab etwa 1.000 h ein deutlich beschleunigter Kraftabbau. Nach ca. drei Jahren liegt die Verbindungskraft von Al MgSi(A) unterhalb der AlMn_{0,5}Mg_{0,5}-Varianten.

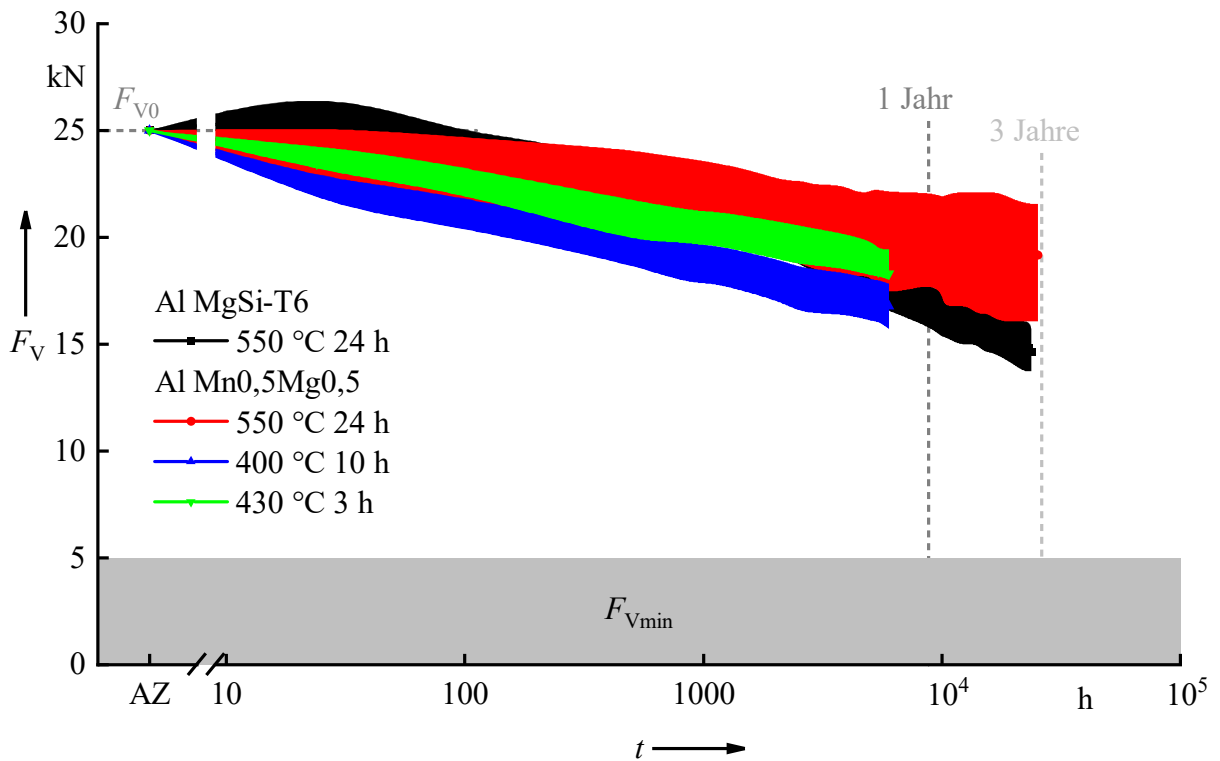


Abbildung 59: Verbindungskraft F_V in stromführenden Schraubenverbindungen mit Stromschienen aus Al MgSi(A)-T6 und Al Mn0,5Mg0,5 in Abhängigkeit von der Betriebsdauer t bei 140 °C.

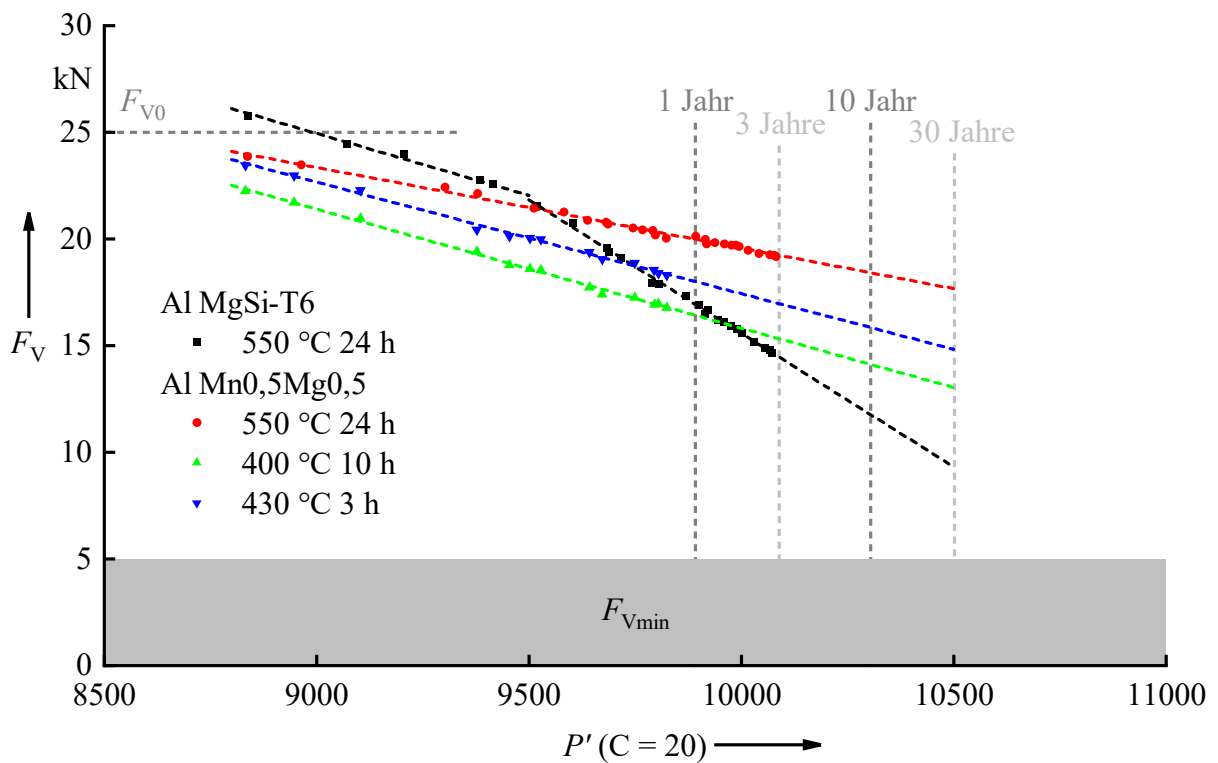


Abbildung 60: Extrapolation der Verbindungskräfte F_V in stromführenden Schraubenverbindungen mit Stromschienen aus Al MgSi(A)-T6 und Al Mn0,5Mg0,5 in Abhängigkeit vom Larson-Miller Parameter P' ($C = 20$) bis 30 Jahre Betriebsdauer bei 140 °C.

Abbildung 60 stellen gestrichelte Linien eine Extrapolation der Messwerte nach LARSON-MILLER bis 30 Jahre dar (siehe auch FUHRMANN et al. 2017 [20]). Durch den hohen Kraftabbau ergibt sich für die Legierung Al MgSi(A) unter Berücksichtigung der experimentellen Spannweite und der Grenzen der Extrapolation eine kritische Restverbindungskraft. Alle Varianten der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} weisen dagegen nach 30 Jahren eine ausreichende extrapolierte Restverbindungskraft auf.

6.2 Diskussion

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Kapiteln 4 und 5 werden die Eigenschaften der Stromschienen auch durch das Strangpressen beeinflusst. Insgesamt steigt die Härte, aber auch die Leitfähigkeit durch das Strangpressen im Vergleich zum Zustand nach der Homogenisierung des Gusszustands geringfügig an (siehe Tabelle 13).

Mit zunehmender Betriebsdauer konnte in den Legierungen Al MgSi(A) und Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} mit den Zuständen 550 °C 24 h eine unerwartete Zunahme der Härte beobachtet werden. Beim Zustand Al MgSi(A)-T6 ist dies mit einer unbeabsichtigt eingestellten geringfügigen Unteralterung zu erklären. Ähnlich einer Warmauslagerung, werden bei einer Betriebstemperatur von 140 °C weitere festigkeitssteigernde Teilchen ausgeschieden. Abbildung 61B zeigt DSC-Wiedererwärmkurven von Al MgSi(A)-T6 nach unterschiedlich langer Betriebsdauer bei 140 °C. Bis etwa 1.000 h sind beim Erwärmen bei etwa 300 °C deutliche exotherme Reaktionen zu erkennen, die auf die Ausscheidung von Mg-Si-Phasen hinweisen. Im Gegensatz dazu treten nach Betriebsdauern von 10.000 h beim Erwärmen bis 400 °C ausschließlich endotherme Auflösungsreaktionen auf. Dies ist ein Anzeichen für eine starke Überalterung [75].

Das Homogenisieren und Strangpressen einer Variante der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} fand bei 550 °C statt. Diese liegt oberhalb der Solvustemperatur für Mg-Si-Phasen im Bereich der Lösungsglüh-temperatur von 6xxx-Al-Legierungen. Nach dem Strangpressen der Stromschienen folgte eine Luftabkühlung, die bei den relativ niedrigen Mg- und Si-Gehalten ausreichte, um einen übersättigten Mischkristall einzustellen (siehe z. B. [108]). Abbildung 61A zeigt DSC-Wiedererwärmkurven von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach unterschiedlich langer Betriebsdauer bei 140 °C. In den DSC-Kurven ist jeweils die erste exotherme Reaktion ein deutlicher Hinweis auf ein vorhandenes

Tabelle 13: Härte und Leitfähigkeit σ von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach der Homogenisierung des Gusszustands (HG) und nach dem Strangpressen (SP).

Legierung	Ch.-Nr.	Homogenisierung (HG)	Härte in HV10		σ in MS/m	
			nach HG	nach SP	HG	SP
Al Mn _{0,5} Mg _{0,5}	43064	550 °C 24 h	43,7 \pm 0,1	46,5 \pm 0,2	27,5 \pm 0,1	27,7 \pm 0,1
	43332	400 °C 10 h	61,5 \pm 0,4	67,4 \pm 0,1	28,8 \pm 0,3	30,1 \pm 0,1
		430 °C 3 h	63,4 \pm 1,1	64,7 \pm 0,7	28,3 \pm 0,3	30,3 \pm 0,1

Aushärtungspotenzial über die β -Mg₂Si-Sequenz. Nach längerer Betriebsdauer (> 100 h) ist eine Verlagerung des DSC-Signals in den endothermen Reaktionsbereich zu erkennen. Diese Veränderung gibt Rückschluss auf die Auflösung von metastabilen Phasen, die sich bereits während der Langzeitversuche ausscheiden. Die abnehmende Härte nach einer gewissen Betriebsdauer wird daher durch die zunehmende Vergrößerung der festigkeitssteigernden Phasen verursacht.

Dagegen weist Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach angepasster Homogenisierung keinen Härteanstieg und später nur eine geringe Entfestigung auf. Die angepasste Homogenisierung und das Strangpressen erfolgten bei 400 °C bzw. 430 °C und somit in einem Temperaturbereich unterhalb der Solvustemperatur für Mg-Si-Phasen. Im stranggepressten Zustand ergibt sich daher nahezu keine Übersättigung des Al-Mischkristalls und somit kein Potential zur Bildung festigkeitssteigernder Teilchen.

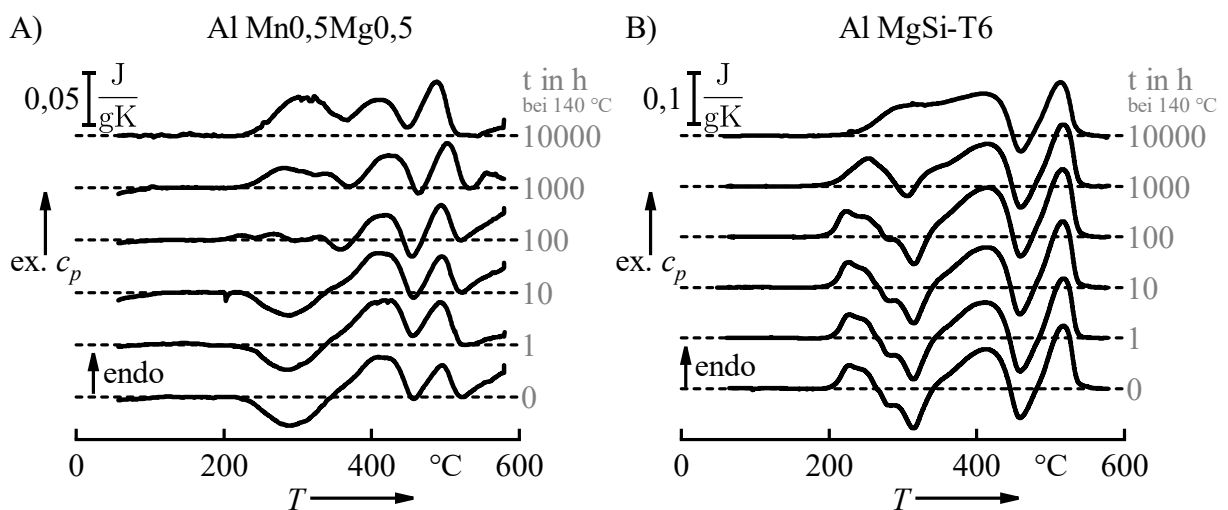


Abbildung 61: DSC-Erwärmkurven (0,3 K/s) von stranggepresstem Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} und Al MgSi(A)-T6 im Ausgangszustand (Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}: homogenisiert (550 °C 24 h), stranggepresst; Al MgSi(A)-T6: homogenisiert (550 °C 24 h), stranggepresst + WA 165 °C 16 h) und nach unterschiedlich langer Auslagerung bei 140 °C.

Im stranggepressten Ausgangszustand wird die höchste Leitfähigkeit der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} nach angepasster Homogenisierung erzielt. Durch eine Homogenisierung bei etwa 400 °C für wenige Stunden scheidet sich ein Großteil des Mn-Anteils in den Dispersoiden aus. In diesem Zustand befindet sich nur noch ein geringer Anteil an Legierungselementen in Lösung. Im Gegensatz dazu wird durch das konventionelle Homogenisieren bei 550 °C für mehrere Stunden ein Teil der Dispersoide, d. h. des Mn wieder im Al-Mischkristall gelöst. Auf Grund der geringen Diffusivität von Mn bei 140 °C reicht die Betriebstemperatur jedoch nicht zur Bildung von Mn-haltigen Dispersoiden aus, sodass die Leitfähigkeit nicht das Niveau der angepassten Homogenisierung erreicht. Die Leitfähigkeit der Legierung Al MgSi(A) steigt bereits ab 10 h stark an und erreicht nach etwa einem Jahr ein Plateau deutlich oberhalb der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5}. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit kann durch einen fortschreitenden Abbau der Mischkristall-Übersättigung, und durch die Vergrößerung von metastabilen Phasen der β -Mg₂Si-Sequenz verursacht werden.

Hinsichtlich der Verbindungskraft im Langzeitexperimente mit stromdurchflossenen Schraubenverbindungen zeigen alle Varianten der Legierung Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} ein vielversprechendes Verhalten. Es wurde ein konstanter, aber geringer Kraftabbau in den Verbindungselementen festgestellt, sodass voraussichtlich auch nach 30 Jahren Betriebsdauer die Mindestverbindungskraft nicht unterschritten wird. Auffällig ist, dass die konventionell homogenisierte Variante mit der geringeren Anfangshärte im Langzeitexperiment einen geringeren Kraftabbau als das angepasste Homogenisieren zeigt (Abbildung 57 und Abbildung 59). Die Ausscheidung der festigkeitssteigernden Teilchen in den ersten ca. 1.000 h wirkt möglicherweise dem Nachlassen der Verbindungskräfte in diesem Zeitraum entgegen. Ein Ansatz für eine mögliche Verbesserung der angepassten Homogenisierung ist daher ein zusätzliches Kurzzeit-Lösungsglühen, z. B. 550 °C 5 min und ein anschließendes rasches Abkühlen der stranggepressten Stromschienen. Durch eine kurze Lösungsglühdauer wird eine Auflösung Mg-Si-Cu-Phasen und somit das Potential zum zusätzlichen Ausscheidungshärten erreicht, ohne die ebenfalls festigkeitssteigernden Dispersoide zu vergrößern.

7 Zusammenfassung

Für die Energiewende stellt der Ausbau des deutschen Energienetzes eine große Herausforderung dar. Aktuelle Planungen sehen sowohl den Neubau von Stromtrassen sowie den Ausbau von bestehenden Verbindungen vor. In diesen Vorhaben sind stromführende Verbindungselemente wie zum Beispiel Stromschienen unverzichtbare elektrische Betriebsmittel. Die Substitution von Kupfer durch Aluminium ist eine wichtige Strategie zur Bewältigung der Herausforderungen bei Neukonstruktion dieser Betriebsmittel. Aluminium weist im Gegensatz zu Kupfer einen geringeren Weltmarktpreis auf und sein Einsatz kann somit zur Reduzierung der Vorhabenkosten beitragen. Darüber hinaus zeichnen sich Aluminiumlegierungen durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit, geringe Dichte und gute mechanische Eigenschaften aus.

Aus ökonomischen Gesichtspunkten sind für eingesetzte elektrische Betriebsmittel hohe Auslastungen, kompakte Bauweisen und lange Betriebsdauern vorteilhaft. Daraus ergeben sich für die Leiterwerkstoffe eine hohe thermische Beanspruchung, oft über mehrere Jahrzehnte. Die Grenztemperatur für Verbindungselemente aus Kupferlegierungen liegt aktuell bei 140 °C. In Aluminiumlegierungen führen jedoch Temperaturen über 100 °C bereits zu thermisch aktivierten Kriechprozessen. In Stromschienen mit Schraubenverbindungen verursachen diese Kriechprozesse ein Nachlassen der Verbindungskräfte. Beim Unterschreiten einer Mindestverbindungskraft kann dies zu einer unzulässigen Erhöhung des Verbindungswiderstands bis hin zum Ausfall der Verbindung führen.

Das Legierungssystem Al-Mn (3xxx) stellt eine vielversprechende Möglichkeit für den Einsatz neuer kriechfeste Aluminiumlegierungen in elektrischen Verbindungselementen dar. In Al-Mn-Legierungen werden feine intermetallische Dispersoide während des Homogenisierens beim Erwärmen aus dem übersättigten Gusszustand

ausgeschieden. Diese temperaturstabilen Dispersoide werden in einem neuartigen Ansatz genutzt, um eine Steigerung der Kriechfestigkeit und gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Im Gegensatz zum konventionellen Homogenisieren muss die Wärmebehandlung angepasst werden, damit Dispersoide für eine Steigerung der Kriechfestigkeit in geeigneter Größe und Anzahl ausgeschieden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Aluminiumknetlegierung EN AW-Al Mn0,5Mg0,5 eine angepasste Homogenisierung des Gusszustands entwickelt. Zur Auswahl geeigneter Homogenisierungsparameter wurde zunächst das Ausscheidungsverhalten der Dispersoide beim Erwärmen aus dem Gusszustand zweier Al-Mn-Legierungen EN AW-Al Mn0,5Mg0,5 und Al Mn0,5 untersucht. Die Analyse erfolgt mittels Metallographie, Differential Scanning Calorimetry (DSC) und ex-situ Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Wirbelstromprüfung. Außerdem wurde ein neues Verfahren zur in-situ Messung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser Flash Analyse (LFA) erarbeitet und angewendet.

- A) Die in-situ DSC-Messungen zeigten eine deutliche Überlagerung verschiedener Ausscheidungs- und Auflösungsreaktionen (Dispersoide, Mg_2Si , Al_2Cu , Si). Die Identifizierung der Dispersoide war mittels ex-situ Wirbelstrommessungen und in-situ LFA-Leitfähigkeitsmessungen möglich. Die Ausscheidungspeaks der Dispersoide in der in-situ DSC-Messung und in der in-situ LFA-Messung weisen in einem umfassenden Bereich von Erwärmungsgeschwindigkeiten eine große Übereinstimmung hinsichtlich der Peaklage auf. Die Änderung der Mn-Konzentration im Al-Mischkristall (Ausscheidung bzw. Auflösung von Dispersoiden) bewirken somit einen deutlichen Anstieg bzw. Abfall der elektrischen Leitfähigkeit.
- B) Die Legierungselemente Mg und Si üben einen signifikanten Einfluss auf die Ausscheidung von Mn-haltigen Dispersoiden aus. Mg-Si(-Cu)-Vorstufen konnten als Keimstellen für die Dispersoide identifiziert werden. Durch diese heterogene Keimbildung konnte ein hoher Volumengehalt sehr feiner Dispersoide erreicht werden. Mit steigender Erwärmungsgeschwindigkeit nahm der maximale Volumenanteil der Dispersoide ab und die Starttemperatur der Dispersoidausscheidung verschob sich zu höheren Temperaturen.

Die Erkenntnisse über das Ausscheidungsverhalten der Dispersoide wurden anschließend verwendet, um eine angepasste Homogenisierung durchzuführen.

- C) Durch eine angepasste Homogenisierung bei Temperaturen um den Ausscheidungsbeginn der Dispersoide (370 bis 430 °C) konnte ein hoher Volumenanteil feiner Dispersoide eingestellt werden. Diese liefern einen signifikanten Beitrag zur Festigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Härte war in allen Fällen höher als bei einer konventionellen Homogenisierungstemperatur von 550 °C. Die Größenverteilung der Dispersoide zeigte einen Einfluss auf die Härte der Legierung. Die Teilchendurchmesser zum Erzielen einer hohen Teilchenverfestigung betrugen wenige 10 nm.
- D) Höhere Homogenisierungstemperaturen und längere Haltedauern führten zu einem steigenden Volumenanteil und einem zunehmenden Teilchendurchmesser der Dispersoide. Die Leitfähigkeit und somit der Volumenanteil der Dispersoiden nahm kontinuierlich mit zunehmender Haltedauer zu. Die Härte stieg je nach Temperatur zunächst an und fiel anschließend nach einer gewissen Haltedauer wieder ab.
- E) Eine hohe Erwärmgeschwindigkeit wirkte sich negativ auf die Härte und auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Durch eine hohe Erwärmgeschwindigkeit wurden Mg-Si(-Cu)-Vorstufenausscheidungen unterdrückt, wodurch keine heterogene Keimbildung der Dispersoide an diesen erfolgen konnte. In einer vorherigen Warmauslagerung bildeten sich Mg-Si(-Cu)-Vorstufenausscheidungen, sodass auch bei hohen Erwärmgeschwindigkeiten eine heterogene Keimbildung der Dispersoide stattfand.

Aus diesen Schlussfolgerungen ergaben sich für eine angepasste Homogenisierung des Gusszustands von Al Mn_{0,5}Mg_{0,5} folgende Parameter:

- langsames Erwärmen mit 0,01 K/s auf Glüh Temperatur,
- Halten auf 400°C für 10 h bzw. auf 430°C für 3 h.

In Langzeitversuchen wurden stromdurchflossene Schraubenverbindungen aus stranggepressten Stromschienen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 (konventionelles sowie angepasstes Homogenisieren) und der Referenzlegierung Al MgSi (Stand der Technik in der elektrischen Verbindungstechnik) untersucht. Dabei wurde die Langzeitstabilität der Verbindungskraft, sowie die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Stromschienen geprüft.

- F) Stranggepresste Stromschienen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 weisen nach angepasster Homogenisierung, im Unterschied zur konventionellen, eine Verbesserung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften auf.
- G) In Abweichung zur Referenzlegierung Al MgSi zeigten stranggepresste Stromschienen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 eine geringere Härte, jedoch eine höhere Leitfähigkeit im Ausgangszustand sowie eine Verbesserung der Langzeitstabilität bei 140 °C. Stromschienen der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 wiesen im Untersuchungszeitraum einen geringen Kraftabbau und in der Extrapolation der Messdaten auch nach 30 Jahren eine ausreichende Verbindungskraft auf. Die Entfestigung der Legierung Al MgSi durch Vergrößerung festigkeitssteigernder Teilchen führte zum beschleunigten Verbindungs-kraftabbau.

Fazit

Es konnten grundlegende Erkenntnisse zum Ausscheidungsverhalten von Dispersoiden in Al-Mn-Legierungen gewonnen werden. Die in-situ Messung der thermischen Leitfähigkeit mittels Laser Flash Analyse wurde erstmals beschrieben und erfolgreich auf die Untersuchung der Dispersoidbildung übertragen. Die erzielten Ergebnisse dienten dazu, eine angepasste Homogenisierung für eine gezielte Dispersoidausscheidung in Al-Mn-Legierungen zu entwickeln. In der Legierung Al Mn0,5Mg0,5 wurde ein hoher Volumenanteil feiner Dispersoide erreicht. Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften stranggepresster Stromschienen konnten signifikant verbessert werden. In Langzeitversuchen mit stromdurchflossenen Schraubenverbindungen wurde im Vergleich zur aktuell eingesetzten Legierung Al MgSi ein deutlich geringerer Verbindungs-kraftabbau sichtbar. Zusammen mit der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit ist die Legierung Al Mn0,5Mg0,5 ein vielversprechender Werkstoff für langzeitstabile elektrische Verbindungen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Richard H. Kemsies

Rostock, 25.03.2019

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, *Karte der Ausbauvorhaben: Stand der Vorhaben aus dem Stand der Vorhaben aus dem Bundesbedarfsplangesetz (BBPlG) nach dem zweiten Quartal 2018*. [Online] Verfügbar unter: <https://www.buergerdialog-stromnetz.de/netzausbau/karte/>. Zugriff am: Sep. 28 2018.
- [2] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, „BBPlG-Monitoring: Stand des Stromnetz-Ausbaus nach dem zweiten Quartal 2018“, Bonn, 2018.
- [3] C. Kammer, *Aluminium-Taschenbuch: CD-ROM. Bd. 1-3*, 2. Aufl. Düsseldorf: Alu Media GmbH, 2011.
- [4] *Niederspannungs-Schaltgerätekombinationen*, DIN EN 61439-1 VDE 0660-600-1, 2012.
- [5] S. Schoft, H. Loebl, J. Kindersberger und S. Grossmann, „Creep Ageing of Bolted Electrical Busbar Joints“ in *ICEC*, 1998.
- [6] R. G. Kamat, „AA3104 can-body stock ingot: Characterization and homogenization“, *JOM*, Jg. 48, Nr. 6, S. 34–38, 1996.
- [7] Y. Li und L. Arnberg, „Precipitation of Dispersoids in DC-Cast 3003 Alloy“, *MSF*, 396-402, S. 875–880, 2002.
- [8] Y. Li und L. Arnberg, „Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization“, *Acta Mater*, Jg. 51, Nr. 12, S. 3415–3428, 2003.
- [9] Y. Li, A. M. F. Muggerud, A. Olsen und T. Furu, „Precipitation of partially coherent α -Al(Mn,Fe)Si dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy“, *Acta Mater*, Jg. 60, Nr. 3, S. 1004–1014, 2012.
- [10] K. Liu, H. Ma und X.-G. Chen, „Improving the Elevated-Temperature Properties by Two-Step Heat Treatments in Al-Mn-Mg 3004 Alloys“, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018.
- [11] A. R. Farkoosh, X. Grant Chen und M. Pekguleryuz, „Interaction between molybdenum and manganese to form effective dispersoids in an Al–Si–Cu–Mg

- alloy and their influence on creep resistance“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 627, S. 127–138, 2015.
- [12] Stephan Schlegel, *Vorlesung: Beanspruchung elektrischer Betriebsmittel*. Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik, TU Dresden.
- [13] M. Javidani und D. Larouche, „Application of cast Al–Si alloys in internal combustion engine components“, *Int Mater Rev*, Jg. 59, Nr. 3, S. 132–158, 2014.
- [14] E. R. Wang, X. D. Hui und G. L. Chen, „Eutectic Al–Si–Cu–Fe–Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature“, *Materials & Design*, Jg. 32, 8-9, S. 4333–4340, 2011.
- [15] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [16] R. Mächler, L. Eschbach, C. Gerdes, C. Solenthaler und M. O. Speidel, „High Strength Damage Tolerant Al–Cu–Mg–Ag Forging Alloy for Use at Elevated Temperatures“, *MSF*, 217-222, S. 1771–1776, 1996.
- [17] C. Booth-Morrison, D. C. Dunand und D. N. Seidman, „Coarsening resistance at 400°C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys“, *Acta Mater*, Jg. 59, Nr. 18, S. 7029–7042, 2011.
- [18] W. Yuan und Z. Liang, „Effect of Zr addition on properties of Al–Mg–Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor“, *Materials & Design*, Jg. 32, 8-9, S. 4195–4200, 2011.
- [19] T. Knych, M. Piwowarska und P. Uliasz, „Studies on the Process of Heat Treatment of Conductive AlZr Alloys Obtained in Various Productive Processes“, *Archives of Metallurgy and Materials*, Jg. 56, Nr. 3, 2011.
- [20] T. Fuhrmann *et al.*, „Entwickeln, Erforschen und Qualifizieren neuer Aluminiumlegierungen für stromführende Verbindungen: Development, Research and Qualification of new aluminum alloys for current-carrying joints“ in *VDE-Fachbericht*, Bd. 73, *Kontaktverhalten und Schalten: 24. Fachtagung Albert-Keil-Kontaktseminar vom 11. bis 13. Oktober 2017 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, Berlin, Offenbach: VDE Verlag GmbH, 2017, S. 179–188.

- [21] J. Langerweger, „Influence of Homogenizing on the Properties of Cast Aluminium Products“ in *Essential Readings in Light Metals*, J. F. Grandfield und D. G. Eskin, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, S. 1036–1042.
- [22] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [23] I. J. Polmear und M. J. Couper, „Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures“, *MTA*, Jg. 19, Nr. 4, S. 1027–1035, 1988.
- [24] O. D. Sherby, A. Goldberg und O. A. Ruano, „Solute-diffusion-controlled dislocation creep in pure aluminium containing 0.026 at.% Fe“, *Philosophical Magazine*, Jg. 84, Nr. 23, S. 2417–2434, 2007.
- [25] A. V. Kazantzis, Z. G. Chen und J. T. M. de Hosson, „Deformation mechanism of aluminum–magnesium alloys at elevated temperatures“, *J Mater Sci*, Jg. 48, Nr. 21, S. 7399–7408, 2013.
- [26] A. R. Farkoosh und M. Pekguleryuz, „Enhanced mechanical properties of an Al–Si–Cu–Mg alloy at 300°C: Effects of Mg and the Q-precipitate phase“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 621, S. 277–286, 2015.
- [27] C. L. Chen, A. Richter und R. C. Thomson, „Investigation of mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al–Si alloys using hot-stage nanoindentation“, *Intermetallics*, Jg. 18, Nr. 4, S. 499–508, 2010.
- [28] N. A. Belov, A. N. Alabin und I. A. Matveeva, „Optimization of phase composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching“, *J Alloys Compd*, Jg. 583, S. 206–213, 2014.
- [29] Y. Li, W. Z. Zhang und K. Marthinsen, „Precipitation crystallography of plate-shaped Al₆(Mn,Fe) dispersoids in AA5182 alloy“, *Acta Mater*, Jg. 60, Nr. 17, S. 5963–5974, 2012.
- [30] H. J. Huang *et al.*, „Influence of Mn addition on microstructure and phase formation of spray-deposited Al–25Si–xFe–yMn alloy“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 502, 1-2, S. 118–125, 2009.

-
- [31] S. W. Lee und J. W. Yeh, „Superplasticity of 5083 alloys with Zr and Mn additions produced by reciprocating extrusion“, *Materials Science and Engineering A*, 460-461, S. 409–419, 2007.
- [32] K. Liu, H. Ma und X.-G. Chen, „Enhanced elevated-temperature properties via Mo addition in Al-Mn-Mg 3004 alloy“, *J Alloys Compd*, Jg. 694, S. 354–365, 2017.
- [33] D. Erdeniz *et al.*, „Effect of vanadium micro-alloying on the microstructural evolution and creep behavior of Al-Er-Sc-Zr-Si alloys“, *Acta Mater*, Jg. 124, S. 501–512, 2017.
- [34] C. Booth-Morrison, D. N. Seidman und D. C. Dunand, „Effect of Er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Si alloys“, *Acta Mater*, Jg. 60, Nr. 8, S. 3643–3654, 2012.
- [35] K. Liu, A. M. Nabawy und X.-G. Chen, „Influence of TiB₂ nanoparticles on elevated-temperature properties of Al-Mn-Mg 3004 alloy“, *Trans Nonferrous Met Soc China*, Jg. 27, Nr. 4, S. 771–778, 2017.
- [36] R. A. Karnesky, L. Meng und D. C. Dunand, „Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al₃Sc precipitates and incoherent Al₂O₃ dispersoids“, *Acta Mater*, Jg. 55, Nr. 4, S. 1299–1308, 2007.
- [37] R. H. Kemsies, B. Milkereit, S. Wenner, R. Holmestad und O. Kessler, „In situ DSC investigation into the kinetics and microstructure of dispersoid formation in Al-Mn-Fe-Si(-Mg) alloys“, *Materials & Design*, Jg. 146, S. 96–107, 2018.
- [38] A. M. F. Muggerud, E. A. Mørtzell, Y. Li und R. Holmestad, „Dispersoid strengthening in AA3xxx alloys with varying Mn and Si content during annealing at low temperatures“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 567, S. 21–28, 2013.
- [39] R. V. Tilak und J. G. Morris, „Studies of the effect of thermomechanical treatments on the supersaturation content of strip-cast aluminum alloy 3004“, *Materials Science and Engineering*, Jg. 73, S. 139–150, 1985.
- [40] K. Liu und X.-G. Chen, „Development of Al–Mn–Mg 3004 alloy for applications at elevated temperature via dispersoid strengthening“, *Materials & Design*, Jg. 84, S. 340–350, 2015.

- [41] K. Huang, Y. Li und K. Marthinsen, „Effect of heterogeneously distributed pre-existing dispersoids on the recrystallization behavior of a cold-rolled Al–Mn–Fe–Si alloy“, *Materials Characterization*, Jg. 102, S. 92–97, 2015.
- [42] W. W. Zhou, B. Cai, W. J. Li, Z. X. Liu und S. Yang, „Heat-resistant Al–0.2Sc–0.04Zr electrical conductor“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 552, S. 353–358, 2012.
- [43] P. A. Rometsch *et al.*, „Strength and Electrical Conductivity Relationships in Al–Mg–Si and Al–Sc Alloys“, *MSF*, 794-796, S. 827–832, 2014.
- [44] A. Prince, M. Materials Science International Team und G. Effenberg, *Al–Mn–Si Ternary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials* (https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_014597_01). MSI Materials Science International Services GmbH, 1993.
- [45] *Aluminium und Aluminiumlegierungen – Chemische Zusammensetzung und Form von Halbzeug*, 573-3, 2009.
- [46] P. N. Anyalebechi, T. N. Rouns und R. E. Sanders, „Effects of Cooling Rate and Grain Refining on Constituent Phase Particle Size in As-Cast 3004 Alloy“ in *Essential Readings in Light Metals*, J. F. Grandfield und D. G. Eskin, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, S. 482–511.
- [47] P. N. Anyalebechi, „Investigation of the effects of as-cast microstructure and temperature on the response of aluminum alloy 3004 ingots to homogenization“ in *TMS 2005, San Francisco*, 2005, S. 519–538.
- [48] B. Gariepy und Y. Caron, „Investigation in the Effects of the Casting Parameters on the Extent of Centerline Macrosegregation in DC Cast Sheet Ingots“ in *Essential Readings in Light Metals*, J. F. Grandfield und D. G. Eskin, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, S. 831–841.
- [49] R. Nadella, D. G. Eskin, Q. Du und L. Katgerman, „Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys“, *Progress in Materials Science*, Jg. 53, Nr. 3, S. 421–480, 2008.
- [50] D.T.L. Alexander, R. G. Hamerton, H. Cama und A. L. Greer, „Investigating the Alpha Transformation - A Solid-State Phase Change of Dispersed Intermetallic Particles from an Al₆(Fe,Mn) Phase to an α -Al-(Fe,Mn)-Si Phase“ in *Essential*

-
- Readings in Light Metals*, J. F. Grandfield und D. G. Eskin, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, S. 1013–1020.
- [51] A. Woźnicki, D. Leśniak, G. Włoch, B. Leszczyńska-Madej und A. Wojtyna, „The Effect Of Homogenization Conditions On The Structure And Properties Of 6082 Alloy Billets“, *Archives of Metallurgy and Materials*, Jg. 60, Nr. 3, 2015.
- [52] M. Schneider, G. Gottstein, L. Löchte und J. Hirsch, „A Statistical Model for Precipitation - Applications to Commercial Al-Mn-Mg-Fe-Si Alloys“, *MSF*, 396-402, S. 637–642, 2002.
- [53] H. W. Huang und B. L. Ou, „Evolution of precipitation during different homogenization treatments in a 3003 aluminum alloy“, *Materials & Design*, Jg. 30, Nr. 7, S. 2685–2692, 2009.
- [54] V. Hansen, J. Gjønnes und B. Andersson, „Quasicrystals as part of the precipitation sequence in an industrially cast aluminium alloy“, *J Mater Sci Lett*, Jg. 8, Nr. 7, S. 823–826, 1989.
- [55] A. M. F. Muggerud, Y. Li, R. Holmestad und S. J. Andersen, „Mackay icosahedron explaining orientation relationship of dispersoids in aluminium alloys“, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, Jg. 70, Pt 5, S. 888–896, 2014.
- [56] Z. Li, Z. Zhang und X.-G. Chen, „Microstructure, elevated-temperature mechanical properties and creep resistance of dispersoid-strengthened Al-Mn-Mg 3xxx alloys with varying Mg and Si contents“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 708, S. 383–394, 2017.
- [57] C. L. Liu, Q. Du, N. C. Parson und W. J. Poole, „The interaction between Mn and Fe on the precipitation of Mn/Fe dispersoids in Al-Mg-Si-Mn-Fe alloys“, *Scri Mater*, Jg. 152, S. 59–63, 2018.
- [58] M. S. Remøe *et al.*, „The Effect of Heating Rate on the Density and Spatial Distribution of Dispersoids during Homogenisation of 6xxx Aluminium Alloys“, *Trans Tech Publications*, Jg. 877, S. 322–327, 2017.
- [59] C. L. Liu, H. Azizi-Alizamini, N. C. Parson und W. J. Poole, „The Effect of Mn on Microstructure Evolution during Homogenization of Al-Mg-Si-Mn Alloys“, *MSF*, 794-796, S. 1199–1204, 2014.

- [60] Z. Li, Z. Zhang und X.-G. Chen, „The Influence of Cu Addition on Dispersoid Formation and Mechanical Properties of Al-Mn-Mg 3004 Alloy“, *Metals*, Jg. 8, Nr. 3, S. 155, 2018.
- [61] K. Liu und X.-G. Chen, „Evolution of Intermetallics, Dispersoids, and Elevated Temperature Properties at Various Fe Contents in Al-Mn-Mg 3004 Alloys“, *Metall Mater Trans B*, Jg. 47, Nr. 6, S. 3291–3300, 2016.
- [62] S. Ji, W. Yang, F. Gao, D. Watson und Z. Fan, „Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 564, S. 130–139, 2013.
- [63] Z. Li, Z. Zhang und X.-G. Chen, „Effect of magnesium on dispersoid strengthening of Al-Mn-Mg-Si (3xxx) alloys“, *Trans Nonferrous Met Soc China*, Jg. 26, Nr. 11, S. 2793–2799, 2016.
- [64] L. Lodgaard und N. Ryum, „Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 283, 1-2, S. 144–152, 2000.
- [65] Z. Li, Z. Zhang und X.-G. Chen, „Effect of Metastable Mg₂Si and Dislocations on α -Al(MnFe)Si Dispersoid Formation in Al-Mn-Mg 3xxx Alloys“, *Metall Mater Trans A*, Jg. 49, Nr. 11, S. 5799–5814, 2018.
- [66] E. Ivers-Tiffée und W. Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 10. Aufl. Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2007.
- [67] K. Schröder, Hg., *CRC Handbook of electrical resistivities of binary metallic alloys*. Boca Raton, Fla.: CRC Pr, 1983.
- [68] B. Raeisinia und W. J. Poole, „Electrical Resistivity Measurements: A Sensitive Tool for Studying Aluminium Alloys“, *MSF*, 519-521, S. 1391–1396, 2006.
- [69] ASM International, *ASM Handbook, Volume 02 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Materials Park, OH, USA: ASM International, 1990.
- [70] S. Esmaili *et al.*, „A study on the early-stage decomposition in the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111 by electrical resistivity and three-dimensional atom probe“, *Philos Mag*, Jg. 87, Nr. 25, S. 3797–3816, 2007.

-
- [71] H. He *et al.*, „Precipitation Stages and Reaction Kinetics of AlMgSi Alloys during the Artificial Aging Process Monitored by In-Situ Electrical Resistivity Measurement Method“, *Metals*, Jg. 8, Nr. 1, S. 39, 2018.
- [72] P. Ólafsson, R. Sandström und Å. Karlsson, „Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys“, *J Mater Sci*, Jg. 32, Nr. 16, S. 4383–4390, 1997.
- [73] B. Milkereit, O. Kessler und C. Schick, „Recording of continuous cooling precipitation diagrams of aluminium alloys“, *Thermochim Acta*, Jg. 492, Special Issue: Calorimetry on a Nano-scale, S. 73–78, 2009.
- [74] P. Schumacher *et al.*, „Quench-induced precipitates in Al–Si alloys: Calorimetric determination of solute content and characterisation of microstructure“, *Thermochim Acta*, Jg. 602, S. 63–73, 2015.
- [75] J. Osten, B. Milkereit, C. Schick und O. Kessler, „Dissolution and precipitation behaviour during continuous heating of Al-Mg-Si alloys in a wide range of heating rates: Materials“, *Mater*, Jg. 8, Nr. 5, S. 2830–2848, 2015.
- [76] B. Milkereit, O. Kessler und C. Schick, „Recent Advances in Thermal Analysis and Calorimetry of Aluminum Alloys“ in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*, S. Vyazovkin, N. Koga und C. Schick, Hg., 6th ed., New York: Elsevier Ltd; Elsevier Science, 2018.
- [77] Höhne, G. W. H. und E. Glöggler, „Some peculiarities of the DSC-2/-7 (Perkin-Elmer) and their influence on accuracy and precision of the measurements“, *Thermochim Acta*, Jg. 151, C, S. 295–304, 1989.
- [78] B. Milkereit *et al.*, „In situ differential scanning calorimetry analysis of dissolution and precipitation kinetics in Mg-Y-RE alloy WE43“, *Journal of Magnesium and Alloys*, Jg. 2019, in press.
- [79] G.W.H. Höhne, W. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, 2. Aufl. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2003.
- [80] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler und G. L. Abbott, „Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity“, *J Appl Phys*, Jg. 32, Nr. 9, S. 1679, 1961.

- [81] S. Min, J. Blumm und A. Lindemann, „A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties“, *Thermochim Acta*, Jg. 455, 1-2, S. 46–49, 2007.
- [82] NETZSCH-Gerätebau GmbH, *Light-Flash-Apparatur LFA 467 HyperFlash®-Serie: Methode, Technik, Applikationen zu Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit*. [Online] Verfügbar unter: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/waerme-und-temperatur-leitfaehigkeitsbestimmung/lfa-467-ht-hyperflash/>. Zugriff am: Feb. 26 2019.
- [83] R. D. Cowan, „Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures“, *J Appl Phys*, Jg. 34, Nr. 4, S. 926–927, 1963.
- [84] R. L. Rudkin, R. J. Jenkins und W. J. Parker, „Thermal Diffusivity Measurements on Metals at High Temperatures“, *Review of Scientific Instruments*, Jg. 33, Nr. 1, S. 21–24, 1962.
- [85] J. Blumm, S. S. Lemarchand und J. B. Henderson, „A New Method for the Temperature Calibration of Laser Flash Systems“ in *Thermal conductivity 26, thermal expansion 14: Joint conferences August 6 - 8 2001 Cambridge Massachusetts USA; conference host Holometrix Micromet Bedford Massachusetts*, 2005, 19-25.
- [86] G.W.H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin und W. Hemminger, „The temperature calibration of scanning calorimeters“, *Thermochim Acta*, Jg. 160, Nr. 1, S. 1–12, 1990.
- [87] R. Riesen, *Einfluss der Heizrate: Schmelzen und chemische Reaktion*. [Online] Verfügbar unter: https://www.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge5/TA_UserCom_Chem.pdf.
- [88] L. Cornish und Materials Science International Team, *Assessed Al-In equilibrium diagram: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*.
- [89] H. Preston-Thomas, „The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)“, *Metrologia*, Jg. 27, Nr. 1, S. 3–10, 1990.
- [90] N. V. Govindaraj, R. Bjørge und B. Holmedal, „Characterizing Hardening on Annealing of Cold-Rolled Aluminum AA3103 Strips“, *Metall Mater Trans A*, Jg. 45, Nr. 3, S. 1597–1608, 2014.

-
- [91] A. Håkonsen, D. Mortensen, S. Benum, T. Pettersen und T. Furu, „Modelling the Metallurgical Reactions during Homogenisation of an AA3103 Alloy“ in *Essential Readings in Light Metals*, J. F. Grandfield und D. G. Eskin, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, S. 1028–1035.
- [92] K. Huang, Y. Li und K. Marthinsen, „Microstructural Evolution during Isothermal Annealing of a Cold-Rolled Al-Mn-Fe-Si Alloy with Different Microchemistry States“, *MSF*, 794-796, S. 1163–1168, 2014.
- [93] K. Huang, N. Wang, Y. Li und K. Marthinsen, „The influence of microchemistry on the softening behaviour of two cold-rolled Al–Mn–Fe–Si alloys“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 601, S. 86–96, 2014.
- [94] R. F. G. Wiedemann, „Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle“, *Annalen der Physik*, Jg. 165, Nr. 8, S. 497–531, 1853.
- [95] L. Lorenz, „Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maasse“, *Ann Phys Chem*, Jg. 223, Nr. 11, S. 429–452, 1872.
- [96] G. K. White, „2.4 Lorenz ratios of metallic elements at intermediate and high temperatures“ in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Neue Serie: = Numerical data and functional relationships in science and technology: new series*, P. G. Klemens, K.-H. Hellwege, H. Landolt, R. Börnstein und O. Madelung, Hg., Berlin: Springer-Verlag, 1991, S. 107–118.
- [97] R. Brandt und G. Neuer, „Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Pure Aluminum and Aluminum Alloys up to and above the Melting Temperature“, *Int J Thermophys*, Jg. 28, Nr. 5, S. 1429–1446, 2007.
- [98] R. O. Simmons und R. W. Balluffi, „Measurements of the High-Temperature Electrical Resistance of Aluminum: Resistivity of Lattice Vacancies“, *Phys. Rev.*, Jg. 117, Nr. 1, S. 62–68, 1960.
- [99] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama und K. Furuya, „Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy“, *Microscopy research and technique*, Jg. 71, Nr. 8, S. 626–631, 2008.
- [100] L. R. Feret, „La grosseur des grains des matières pulvérulentes“ in *Congrès de Zurich*, Zurich, 1931, S. 428–436.

- [101] D.T.L. Alexander und A. L. Greer, „Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys“, *Acta Mater*, Jg. 50, Nr. 10, S. 2571–2583, 2002.
- [102] Q. Zhao, H. Zhang, F. Qiu und Q. C. Jiang, „Strain-induced precipitation kinetics during non-isothermal annealing of Al-Mn alloys“, *J Alloys Compd*, Jg. 735, S. 2275–2280, 2018.
- [103] W. F. Miao und D. E. Laughlin, „Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022“, *Metall Mater Trans A*, Jg. 31, Nr. 2, S. 361–371, 2000.
- [104] M. Perez, O. Lame und A. Deschamps, „Global Techniques for Characterizing Phase Transformations - A Tutorial Review“, *Adv Eng Mater*, Jg. 12, Nr. 6, S. 433–446, 2010.
- [105] M. Dehmas, P. Weisbecker, G. Geandier, P. Archambault und E. Aeby-Gautier, „Experimental study of phase transformations in 3003 aluminium alloys during heating by in situ high energy X-ray synchrotron radiation“, *J Alloys Compd*, Jg. 400, 1-2, S. 116–124, 2005.
- [106] R. H. Kemsies *et al.*, „Effect of Dispersoids on Long-Term Stable Electrical Aluminium Connections“, *MSF*, Jg. 877, S. 409–415, 2016.
- [107] T. Fuhrmann, S. Schlegel und S. Grossmann, „Long-time behavior of optimized connection systems with conductors made of aluminum and aluminum alloys at temperatures above 90 °C“ in *VDE-Fachberichte*, Bd. 69, *Kontaktverhalten und Schalten: 22. Fachtagung Albert-Keil-Kontaktseminar vom 09. bis 11. Oktober 2013 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, F. Berger, Hg., Berlin, Offenbach: VDE Verlag GmbH, 2013.
- [108] B. Milkereit und M. J. Starink, „Quench sensitivity of Al-Mg-Si alloys: A model for linear cooling and strengthening“, *Mater Des*, Jg. 76, S. 117–129, 2015.

Abkürzungen

(HA)ADF	(Weitwinkel) annulares Dunkelfeld
BF / HF	Hellfeld
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Wirbelstrommessung (electrical conductivity)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskop
IR-Detektor	Infrarotdetektor
IEEH	Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik
LFA	Laser Flash Analyse
LM	Lichtmikroskop
MK	Mischkristall
PFZ	ausscheidungsfreie Zone
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
(S)TEM	(Raster-)Transmissionselektronenmikroskop

Symbole

a	linearer Widerstands-Temperaturkoeffizient in 1/K
(ex.) c_p	spezifische (Exzess-) Wärmekapazität (isobar) in J/gK
h	spezifische Enthalpie in J/g
L	Lorenzzahl in $\text{W}\Omega/\text{K}^2$
Q	Wärme in J
\dot{Q}	Wärmestrom in W
R	elektrischer Widerstand in Ω
T	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
\dot{T}	Erwärm- bzw. Abkühlgeschwindigkeit in K/s
U	elektrische Spannung in V
α	Temperaturleitfähigkeit in m^2/s
λ	Wärmeleitfähigkeit in W/mK
ρ	Dichte in g/cm^3
ρ_{el}	spezifischer elektrischer Widerstand in $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$
σ	elektrische Leitfähigkeit in MS/m

Betreute und begutachtete studentische Arbeiten

- 2015 Alexander Pahlke (B.Sc.) Untersuchung von Ausscheidungen in Aluminiumwerkstoffen mit Hilfe neuer Präparationsmethoden
- 2015 Stefan Hanff (M.Sc.) Kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme der Al-Gusslegierungen Al Si5Mg und Al Si7Mg
- 2017 Lukas Kappis (Stud.A.) Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumlegierungen